

**Ein Beitrag
zur Reaktivität von
tert-Butylimino-tetramethylpiperidinoboran:
Additionsreaktionen mit gemischt
substituierten Elektrophilen**

Manfred Schwartz

Disbui. München
1987

Ein Beitrag
zur Reaktivität von
tert-Butylimino-tetramethylpiperidinoboran:
Additionsreaktionen mit gemischt
substituierten Elektrophilen

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität

vorgelegt von
Manfred Schwartz
aus München

April 1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Mai 1987

Das Geschehen in der Natur
scheint einen viel höheren
Grad von gesetzlicher Gebunden-
heit zu zeigen als in der von
uns gedachten Kausalität liegt.

Einstein

Ein Dankeschön
meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1984 bis
Dezember 1986 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maxi-
milians-Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth danke ich herzlich für die Anregung
zu dieser Arbeit, sein beständiges Interesse und seine großzügige
persönliche Förderung.

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei all denen bedanken, deren Aktivitäten unterstützend in diese Arbeit einfließen und die somit maßgeblichen Anteil an ihrem Gelingen haben. Besonders danken möchte ich hierbei:

Frau D. Ewald für die Durchführung zahlreicher MS-Untersuchungen;

Frau R. Wagner für die präzise Anfertigung der vielen Zeichnungen;

Allen Kolleginnen und Kollegen, die eigene Arbeitszeit für die Aufnahme von NMR-Spektren opferten, hierbei insbesondere den Herren St. Böck, G. Geisberger und D. Schlosser;

Den Damen M. Koch, S. Mann, D. Maurer, G. Ried und insbesondere Frau G. Staudigl für ihre Mitarbeit im Rahmen ihrer Ausbildung;

Frau E. Hanecker und Herrn Prof. Dr. H. Nöth für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen;

Frau Hanatschek und Frau Kieseewetter für die Aufnahme der IR-Spektren;

Frau Moser und Herrn Schöner für die Durchführung der C-, H- und N-Analysen;

Den Herren Lenke und Klinger für die Erledigung aller glas-technischer Arbeiten;

Und last but not least Herrn K. Karaghiosoff für die geduldigen Einweisungen in die MNDO-Berechnungen.

Ferner gilt mein Dank dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Überlassung von Rechenzeit für die theoretischen Berechnungen.

Auch allen nicht namentlich Genannten ein herzliches Dankeschön für ihre uneigennützte Hilfe.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Umsetzung von (tert-Butylimino) (2,2,6,6-tetramethyl- piperidino)boran, $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, mit Metallorganen	6
2.1	Einleitung	6
2.2	Darstellung von Diborylaminen	7
2.2.1	Vorbemerkung	7
2.2.2	Umsetzungen mit Triorganoboranden	8
2.2.3	NMR-Spektren der Verbindungen <u>2.1</u> - <u>2.5</u>	10
2.2.3.1	^{11}B -NMR-Spektren	10
2.2.3.2	^1H -NMR-Spektren	12
2.2.3.3	^{13}C -NMR-Spektren	14
2.2.4	IR-Spektren	14
2.2.5	Massenspektren	15
2.3	Darstellung von 2-Aza-4-azonia-3-bora-1-metallata- spiro[3.5]nonanen	16
2.3.1	Vorbemerkungen	16
2.3.2	Umsetzung des Aminoiminoborans <u>1</u> mit Aluminium-, Gallium- und Indiumorganen	17
2.3.3	NMR-Spektren	19
2.3.3.1	^{11}B -NMR-Spektren	19
2.3.3.2	^1H -NMR-Spektren	20
2.3.3.3	^{13}C -NMR-Spektren	22



2.3.3.4	^{27}Al -NMR-Spektren	22
2.3.4	IR-Spektren	24
2.3.5	Massenspektren	25
2.4	Weitere Umsetzungen von <u>1</u> mit Metallorganyle	25
3.	Umsetzung von (tert-Butylimino) (2,2,6,6-tetramethyl- piperidino)boran, $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, mit Verbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe mit zwei Organyl- gruppen	26
3.1	Diorganylborverbindungen	26
3.2	Einleitung	26
3.3	Hydroborierung mit Tetraorganyldiboranen (6)	26
3.3.1	NMR-Spektren	30
3.3.1.1	^{11}B -NMR-Spektren	30
3.3.1.2	^1H -NMR-Spektren	31
3.3.1.3	^{13}C -NMR-Spektren	31
3.3.2	IR-Spektren	33
3.3.3	Massenspektren	33
3.4	Haloborierung mit Diorganylborhalogeniden	34
3.4.1	Umsetzungen mit cyclischen Diorganyl(halogen)- boranen	34
3.4.1.1	NMR-Spektren	37
3.4.1.1.1	^{11}B -NMR-Spektren	37
3.4.1.1.2	^1H -NMR-Spektren	38
3.4.1.1.3	^{13}C -NMR-Spektren	38
3.4.2	Umsetzungen mit acyclischen Diorganyl(halogen)- boranen	40

3.4.2.1	NMR-Spektren	44
3.4.2.1.1	^{11}B -NMR-Spektren	44
3.4.2.1.2	^1H -NMR-Spektren	44
3.4.2.1.3	^{13}C -NMR-Spektren	45
3.5	Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$ mit Diorganyl(amino)boranen	46
3.5.1	NMR-Spektren	50
3.5.1.1	^{11}B -NMR-Spektren	50
3.5.1.2	^1H -NMR-Spektren	50
3.5.1.3	^{13}C -NMR-Spektren	52
3.5.2	IR-Spektren	54
3.5.3	Massenspektren	54
3.5.4	Röntgenstrukturanalyse von <u>3.11</u>	55
3.6	Umsetzungen von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, <u>1</u> , mit Diorganylalu- minium- und Diorganylgalliumverbindungen	59
3.6.1	Vorbemerkungen	59
3.6.2	Umsetzung mit DIBAH	59
3.6.3	Umsetzungen mit Diorganylaluminium- und Diorganyl- galliummethoxiden	60
3.6.3.1	NMR-Spektren	62
3.6.3.2	^{11}B -NMR-Spektren	62
3.6.3.3	^1H -NMR-Spektren	63
3.6.3.4	^{13}C -NMR-Spektren	63
3.6.3.5	^{27}Al -NMR-Spektren	66
3.6.3.6	IR-Spektren	66
3.6.3.7	Massenspektren	66

4.	Umsetzung von (tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethyl- piperidino)boran, $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, mit Monoorganylboranen	68
4.1	Einleitung	68
4.2	Hydroborierung mit Thexylboran	69
4.3	Umsetzungen mit Organyldihalogenboranen	70
4.3.1	Umsetzungen mit Methylbordibromid	70
4.3.2	Reaktionsmechanismus	71
4.3.3	Umsetzungen von <u>1</u> mit sperrigeren Organyldihalogen- boranen	74
4.4	Spektroskopische Charakterisierung	75
4.4.1	NMR-Spektren	75
4.4.1.1	^{11}B -NMR-Spektren	75
4.4.1.2	^1H -NMR-Spektren	76
4.4.1.3	^{13}C -NMR-Spektren	77
4.4.2	IR-Spektren	77
4.4.3	Massenspektren	78
4.5	Umsetzungen mit Organyldioxaboranen	78
4.5.1	Einleitung	78
4.5.2	Umsetzung mit Phenyl dimethoxyboran	79
4.5.3	Umsetzungen mit Dioxaborolanen und Dithiaborolan	79
4.5.4	NMR-Spektren	81
4.5.4.1	^{11}B -NMR-Spektren	81
4.5.4.2	^1H -NMR-Spektren	82
4.5.4.3	^{13}C -NMR-Spektren	83
4.5.5	IR-Spektren	83
4.5.6	Massenspektren	84

4.6	Umsetzungen mit Organylbis(amino)boranen	84
5.	Umsetzung von (tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethyl- piperidino)boran, $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, mit Verbindungen des Typs BX_3	86
5.1	Umsetzungen mit Boran-Derivaten $\text{BH}_3 \cdot \text{D}$	86
5.1.1	Vorbemerkungen	86
5.1.2	Umsetzung mit Boran-Dimethylsulfid	88
5.1.3	Umsetzungen mit anderen BH_3 -Addukten	89
5.2	Umsetzungen mit Borhalogeniden	90
5.2.1	Umsetzungen mit Bortrihalogeniden	90
5.2.2	Umsetzung mit $^{10}\text{BBr}_3$	92
5.3	Spektroskopische Charakterisierung	93
5.3.1	NMR-Spektren	93
5.3.1.1	^{11}B -NMR-Spektren	93
5.3.1.2	^1H -NMR-Spektren	94
5.3.1.3	^{13}C -NMR-Spektren	100
5.4	Umsetzungen mit B(OR)_3 und B(SR)_3	100
5.4.1	Reaktionen mit 2-Alkoxy-1.3.2-benzodioxaborolanen	103
5.4.2	Umsetzung mit einem Vertreter der Trithiaborane	104
5.5	Spektroskopische Charakterisierung	106
5.5.1	NMR-Spektren	106
5.5.1.1	^{11}B -NMR-Spektren	106
5.5.1.2	^1H -NMR-Spektren	106
5.5.1.3	^{13}C -NMR-Spektren	107
5.5.2	IR-Spektren	107
5.5.3	Massenspektren	108

5.6	Umsetzung mit einem Tris(amino)boran	108
6.	Umsetzung von (tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran, $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, mit Boran-Derivaten des Typs YBX_2	109
6.1	Einleitung	109
6.1.1	Umsetzungen mit Monohalogenboranen	110
6.2	Umsetzungen mit Aminobordifluoriden	114
6.3	Umsetzungen mit Aminobordichloriden	115
6.4	Umsetzungen mit einem Aminobordibromid und Ethoxydichlorboran	117
6.5	Spektroskopische Charakterisierung	120
6.5.1	NMR-Spektren	120
6.5.1.1	^{11}B -NMR-Spektren	120
6.5.1.2	^1H -NMR-Spektren	121
6.5.1.3	^{13}C -NMR-Spektren	122
6.5.1.4	^{19}F -NMR-Spektren	125
6.5.1.5	IR-Spektren	126
6.5.3	Massenspektren	126
7.	Umsetzung von (tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran, $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, mit Boranen des Typs Y_2BX	127
7.1	Vorbemerkungen	127
7.2	Umsetzungen mit Boran-Derivaten	127
7.2.1	Umsetzungen mit Dihalogenboranen	127
7.2.2	Substitutionsreaktionen an 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-1,3,3-trihalogen-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$	130

7.2.3	Umsetzungen mit Bis(amino)boranen	131
7.3	Umsetzungen mit Bis(amino)halogenboranen	133
7.4	Umsetzungen mit Bis(chalcogeno)chlorboranen	135
7.5	Umsetzungen mit 2-Dimethylamino-1.3.2-dioxa- bzw. -dithiaborolan	139
7.6	Spektroskopische Charakterisierung	141
7.6.1	NMR-Spektren	141
7.6.1.1	¹¹ B-NMR-Spektren	141
7.6.1.2	¹ H-NMR-Spektren	144
7.6.1.3	¹³ C-NMR-Spektren	148
7.6.2	IR-Spektren	148
7.6.3	Massenspektren	149
8.	Untersuchungen zur Bildung und Reaktivität des Diaza- diboretidins <u>2</u>	150
8.1	Vorbemerkungen	150
8.2	Untersuchungen zur Dimerisierung des Aminoiminoborans <u>1</u> und zur Reaktivität von 1,3-Di(tert-butyl)-2,4-bis- (2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-diazadi- boretidin <u>2</u>	151
8.3	Aminolyse von (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)di- chlorboran	156
8.4	Röntgenstrukturanalyse von Tris(2,6-diisopropylani- lido)boran, <u>8.15</u>	158
9.	Kondensationsreaktionen zwischen Aluminium- und Aminoverbindungen	163
9.1	Einleitung	163

9.2	Umsetzungen von Aluminium-Verbindungen mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivaten	166
9.3	Umsetzungen von Anilinen mit Aluminiumorganylen	168
EXPERIMENTELLER TEIL		173
Allgemeine Versuchsbedingungen, Meß- und Analysenmethoden		173
Ausgangsmaterialien		174
Versuche zu Kapitel 2		176
Versuche zu Kapitel 3		188
Versuche zu Kapitel 4		203
Versuche zu Kapitel 5		213
Versuche zu Kapitel 6		222
Versuche zu Kapitel 7		231
Versuche zu Kapitel 8		243
Versuche zu Kapitel 9		256
Zusammenfassung der Ergebnisse		268
Literaturverzeichnis und Fußnoten		274
Lebenslauf		289

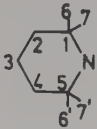
Verwendete Abkürzungen:

R, R'	: Alkyl, Aryl
X, Y, Z	: funktionelle Reste
Me	: Methyl
Et	: Ethyl
ⁱ Pr	: iso-Propyl
ⁿ Bu	: n-Butyl
^t Bu	: tert-Butyl
Hal	: Halogen
Ph	: Phenyl
9-BBN	: 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan 
tmp	: 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl
LM	: Lösungsmittel
ÖV	: Ölpumpenvakuum (10^{-2} bis 10^{-3} Torr)
RT	: Raumtemperatur
Nd.	: Niederschlag
h	: Stunden
d	: Tage
min.	: Minuten
Zers.	: Zersetzungspunkt
s, d, t, q, sept.	: Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Septett
IR	: Infrarotspektrum
MS	: Massenspektrum

NMR: : Kernresonanzspektrum
Gl. : Gleichung
Lit. : Literatur
A, B, C : nicht isolierte Zwischenstufen oder Verbindungen

Numerierung der verschiedenen Reste:

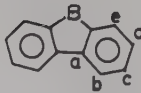
tmp:



9-BBN:

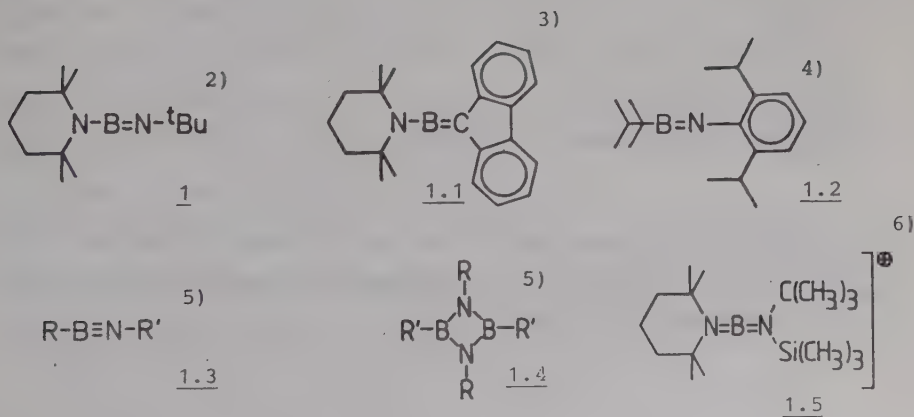


9-Borafluorenyl-Rest:

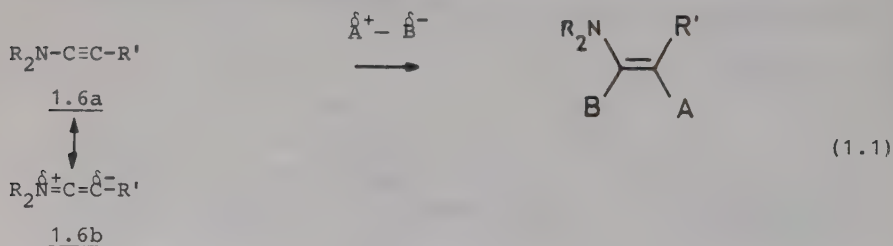


1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Chemie niederkoordinierter Bor-Verbindungen erfuhr durch Synthese und Charakterisierung zahlreicher bis dahin als nicht existenzfähig betrachteter Verbindungen, in denen das zweifach-koordinierte Metalloid seine freien Valenzen durch p_{π} - p_{π} -Mehrfachbindungen absättigt, einen Aufschwung. Derartige Systeme stabilisiert man hauptsächlich kinetisch dadurch, daß man das metastabile Strukturelement durch Einführung sterisch anspruchsvoller Reste (z. B. CMe_3 , 2,3-Dimethylbut-2-yl (= thexyl) oder tmp (= 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)) abschirmt. Auch thermodynamisch, z. B. durch elektronenschiebende Substituenten, kann die Beständigkeit derartiger Verbindungen erhöht werden^{1) 2)}. Eine Kombination beider Strategien führte jüngst zur Isolierung von Verbindungen, die die folgenden BN- bzw. BC-Mehrfachbindungssysteme enthalten (Formalladungen werden hier wie im folgenden nicht angegeben):



Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vorwiegend mit Umsetzungen eines Vertreters der Aminoiminoborane, dem (tert-Butylimino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 1. Daher soll diese Substanzklasse kurz mit den dazu isosteren Inaminen 1.6 verglichen werden. Dieser Vergleich ist gerechtfertigt durch spektroskopische, strukturchemische und theoretische Untersuchungen am BN-Mehrfachbindungssystem von 1 bzw. 1.3, die einen hohen, die Dreifachbindung annähernden π -Bindungsanteil belegen¹⁾⁵⁾. Die heterosubstituierten Alkin-Derivate 1.6 sind unter anderem durch baseninduzierte Eliminierungsreaktionen glatt zugänglich⁷⁾. Inamine sind durch die Mesomerie der Amino-Gruppe mit der Dreifachbindung gemäß 1.6a/1.6b gekennzeichnet. Entsprechend sind Inamine nukleophile Reagentien, deren Reaktionen über die Keteniminium-Struktur 1.6b ablaufen. Mit Elektrophilen, wie Halogenwasserstoffen oder Säurechloriden wird entsprechend den Polaritäten in den Bindungspartnern gemäß (1.1) Addition beobachtet⁸⁾.

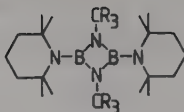


Zu Beginn dieser Arbeit waren analoge einfache Additionen an die peralkylierten Iminoborane 1.3, die formal betrachtet Insertions-

reaktionen der BN-Mehrfachbindung in σ -Bindungen darstellen, bekannt. Dazu gehören Reaktionen mit Organylboranen und Umsetzungen mit 1,3-Dipolen⁵⁾. Die neben den Iminoboranen 1.3 bei der Synthese anfallenden thermodynamisch stabileren Iminoboran-Dimeren, die 1.3.2.4-Diazadiboretidine 1.4, sind Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen bzw. enolisierbaren Ketonen⁹⁾ zugänglich. Zu den seinerzeit bekannten, wenigen Additionsreaktionen an das Aminoiminoboran 1 gehören Umsetzungen mit aciden Element-Wasserstoffverbindungen sowie eine Reihe von Lewis-Säure-Base-Reaktionen, die zu Iminoboran-Addukten führen¹⁾²⁾.

Dieses Bild sollte nun durch Umsetzungen des (tert-Butylimino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borans 1 mit Elektrophilen systematisch ergänzt und erweitert werden. Als Elektrophile dienten perorganylierte Verbindungen der Elemente der III. Hauptgruppe (Kap. 2). Durch Einsatz von Diorganylbor-Verbindungen R_2BX (Kap. 3) und Monoorganylbor-Verbindungen RBX_2 ($X = H, Hal, NR_2, OR$; Kap. 4) sollten Daten zur relativen Reaktivität dieser Lewis-Säuren gegenüber dem Aminoiminoboran 1 zugänglich werden. Darüberhinaus sollten die Reihe der Verbindungen des Typs BX_3 bzw. H_2BX und HBX_2 ($X = Hal, NR_2$ und OR) in das Studium der relativen Wanderungstendenzen mit einbezogen werden (Kap. 5 bzw. 6 und 7).

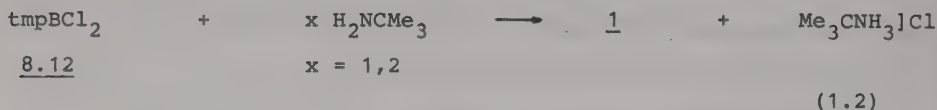
Das bei der Synthese von 1 anfallende 1.3.2.4-Diazadiboretidin 2, das rasch durch thermische Belastung des BN-Mehrfachbindungssystems entsteht, sollte ebenfalls in seiner Reaktivität untersucht werden.



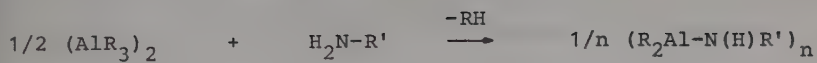
R = Me

2

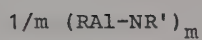
Ferner galt es, die zur Synthese des Aminoiminoborans 1 gangbaren Aminolyse-Reaktionen über Lithiumamide¹⁾ durch Substituentenaustausch-Versuche des sterisch anspruchsvollen Dichlor(2,2,6,6-tetramethyl-piperidino)borans 8.12 mit tert-Butylamin vollständig aufzuklären (Kap. 8; Gl. 1.2).



Über Additions-Eliminierungs-Reaktionen von Amino-Verbindungen an Aluminiumorganylen sind Amino- bzw. Iminoalane zugänglich. Diese stabilisieren sich durch Oligomerisierung. Dabei sind als niedrigste Assoziationsgrade n bzw. m für die Aminoalane 1.8 Dimere (n = 2) bzw. Tetramere (m = 4) für die Iminoalane 1.9 bekannt¹⁰⁾. Durch Verwendung sterisch anspruchsvollerer Amino-Reste als den bisher in der Literatur beschriebenen (wie z. B. $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CMe}_3)_3$), sollte versucht werden die Oligomerisierungsgrade n bzw. m herabzusetzen und damit den kritischen Raumbedarf festzulegen.



1.8



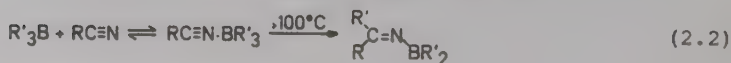
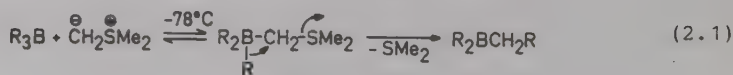
1.9

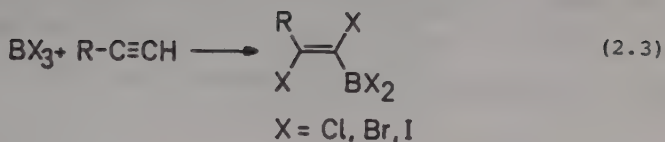
(1.3)

2. Umsetzung von (tert-Butylimino) (2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran, $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, mit Metallorganen

2.1 Einleitung

Die leichte Verfügbarkeit von Triorganoboranen machte diese zu vielseitigen Reagenzien in Labor und Technik zur Synthese reaktiver Kohlenstoffverbindungen¹¹⁾¹²⁾¹³⁾. Beispielsweise reagieren Organoborane mit Schwefelyliden unter Übertragung eines Restes R der R_3B -Komponente auf den negativierten Kohlenstoff wie in (2.1). Wird die Reaktivität des organischen Reaktionspartners reduziert, so erfordert der Transfer der Organylgruppe aus dem Lewis-Säure-Base-Addukt härtere Reaktionsbedingungen¹³⁾. Ein typisches Beispiel wird durch Gl. (2.2) beschrieben. Eine weitere Verminderung der Reaktivität von Organoboranen gegenüber ungesättigten Kohlenstoffverbindungen wird bei Alkenen und Alkinen als Reaktionspartner erreicht. So sind z.B. keine Organoborierungen von Alkinen mit Triorganoboranen beschrieben¹⁴⁾. Im Gegensatz dazu reagieren die im Vergleich mit BR_3 wesentlich acideren Borhalogenide mit Alkinen gemäß (2.3) glatt unter cis-Haloborierung¹⁵⁾.





Somit reicht die Nukleophilie der Alkine zwar für eine Reaktion mit den starken Elektrophilen BHal_3 aus, nicht aber für die schwache Elektrophile, wie BR_3 .

Da Alkine als die isoelektronischen Pendants der Iminoborane anzusehen sind, sollte die Möglichkeit der Organoborierung des Aminoiminoborans 1 mittels Triorganylboranen untersucht werden. Peralkylierte Iminoborane $\text{RB}=\text{NR}'$ reagieren bereitwillig mit Organoboranen unter Alkyloborierung¹⁶⁾.

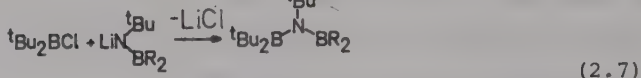
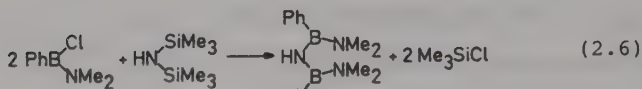
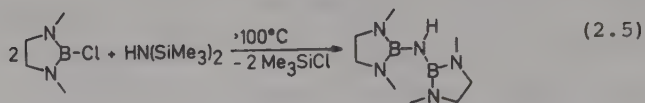
2.2 Darstellung von Diborylaminen

2.2.1 Vorbemerkung

Eine gemäß (2.4) ablaufende Organoborierung des (Tert-butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borans, 1, sollte zu Diborylaminen des Typs 2A (Aminodiborylamine als Butadienanalogue) führen.



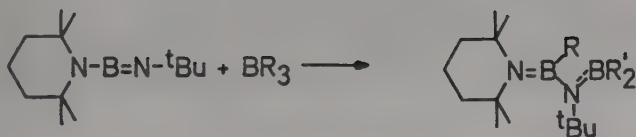
Damit stünde eine Diborylamin-Synthese zur Verfügung, die andere Methoden bestens ergänzen würde, etwa die bekannte Synthese über die SiN-Spaltung von Disilazanen oder (Silylamino)boranen durch Borhalogenide nach (2.5) oder (2.6), oder die Reaktion von borylierten Lithiumamiden mit Halogenboranen nach (2.7)¹⁷⁾¹⁸⁾.



2.2.2 Umsetzungen mit Triorganoborane

Die Organoborierung des Iminoborans 1 nach (2.8) gelingt mit einer Palette von Triorganylboranen.

Triorganoborane sind schwache Elektrophile und mit steigendem Raumanpruch der Organylgruppen zunehmend schwächere Lewis-Säuren. Das Amino-Imino-Boran 1 kann als schwaches Nukleophil und schwache Base angesehen werden, da sein Iminostickstoff mit 0.52 Elektronen nur eine geringe negative Überschußladung trägt¹⁹⁾. Dies bestätigen auch Umsetzungen¹⁾²⁰⁾²¹⁾ mit zahlreichen Elektrophilen.



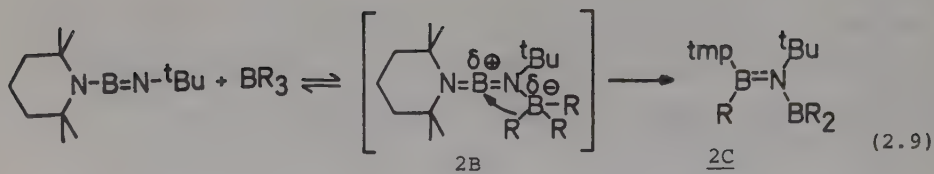
(2.8)

$\text{R}'_2\text{B} = \text{BMe}_2$	BBu_2	BPh_2	OB	B^iPr_2
$\text{R} = \text{Me}$	Bu	Ph	Me	^iPr
<u>2.1</u>	<u>2.2</u>	<u>2.3</u>	<u>2.4</u>	<u>2.5</u>

Gleichung (2.9) beschreibt den mutmaßlichen Ablauf der Organoborierung von 1, die zunächst zu einem stereospezifischen cis-Additionsprodukt führen sollte. Aus der Adduktstufe 2B wandert ein Carbanion zum elektrophilen Bor. Bei zunehmendem sterischen Anspruch der Organylreste im Triorganoboran sollte die Gleichgewichtskonzentration der Adduktstufe 2B immer kleiner werden und demgemäß die Reaktionsgeschwindigkeit der Organylgruppenübertragung zum Diborylamin 2C langsamer verlaufen. (Tab. 2.1).

Tabelle 2.1: Reaktionsdauer für vollständige Umsetzungen von $\text{R}'_2\text{BR}$ mit 1 (in h); Die Reaktionstemperatur ist in Klammern angegeben

$\text{R} =$	Me	Bu	Ph	Me	^iPr
	<u>2.1</u>	<u>2.2</u>	<u>2.3</u>	<u>2.4</u>	<u>2.5</u>
Rktzeit	1	24	16	96	336
	(-78°C)	(RT)	(RT)	(RT)	(RT)



2.2.3 NMR-Spektren der Verbindungen 2.1 - 2.5

2.2.3.1 ^{11}B -NMR-Spektren

In den Diborylaminen 2.1 - 2.5 liegt die Struktureinheit eines Bis(amino)organyl- und eines Aminodi(organyl)borans vor. In Tab. 2.2 sind die ^{11}B -NMR-Signale der Verbindungen 2.1 - 2.5 angegeben. Die Signale des Bis(amino)organylborans liegen im Verhältnis zu N_2BR -Verbindungen mit kleineren Substituenten²³⁾ tieffeldverschoben und deuten damit eine schlechtere Abschirmung an. Dies wird aus zwei Gründen verständlich:

a) Die große sterische Belastung des Bor-Atoms 1 unterbindet eine für eine starke π -Rückbindung durch die Amino-Substituenten und damit die für eine Abschirmung erforderliche koplanare Anordnung der bor- und stickstoffständigen Substituenten. Es ist daher eine propellerartige Konformation b) zu erwarten, wie in Abb. 2.1 angedeutet ist¹⁸⁾²⁴⁾.

b) eine BN- π -Wechselwirkung des Bor-Atoms 2 bewirkt eine Reduzierung der Elektronendichte für das Bis(amino)boran 1 und damit Abschirmungsabnahme.

Daneben muß aber in Diborylamin-Systemen immer berücksichtigt werden, daß zwei Boratome um ein freies Elektronenpaar am zentralen Stickstoff konkurrieren und somit die betreffenden BN-Bindungsordnungen im Verhältnis zu Aminoboranen reduziert werden^{25) 26)}.

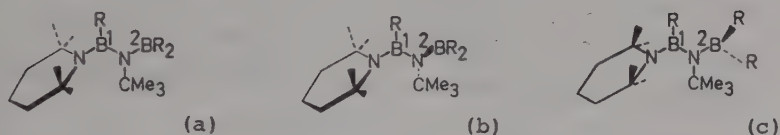


Abbildung 2.1: Mögliche Konformationen der Diborylamine 2.1 - 2.5

- (a) 90°-Verdrillung der C₂N-Ebene des tmp-Ringes gegenüber der N₂BR-Ebene unter Koplanarität zur R₂BN-Ebene
- (b) etwa gleichstarke, propellerartige Verdrillung beider Amino-Substituenten
- (c) Koplanarität der NBNB-Ebene mit der C₂N-Ebene des tmp-Ringes und der C₂B-Ebene der R₂B-Borylgruppe

Tabelle 2.2: ¹¹B-NMR-Verschiebungen der Aminoborane R'₂BN(CMe₃)BRtmp 2.1 - 2.5 in Deuterobenzol; h_{1/2} in Hz

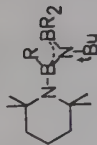
	<u>2.1</u>	<u>2.2</u>	<u>2.3</u>	<u>2.4</u>	<u>2.5</u>
R' ₂ B =	Me ₂ B	Bu ₂ B	Ph ₂ B	B	ⁱ Pr ₂ B
R =	Me	Bu	Ph	Me	ⁱ Pr
δ ¹¹ B ₁	40.7	40.9	43.1	40.6	50.6
h _{1/2}	150	530	880	160	320
δ ¹¹ B ₂	45.7	46.1	43.1	49.4	50.6
h _{1/2}	200	600	880	354	320

Aufgrund der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte in Tab. 2.2 der Aminodi(organyl)bor-Gruppierung in den Verbindungen 2.1 - 2.5, die praktisch denen der Diethylamino-substituierten Analoga Et_2NBR_2 entsprechen²⁷⁾, und der obengenannten Argumente liegt in den Diborylaminen 2.1 - 2.5 die in Abb. 2.1(b) aufgeführte Konformation nicht vor. Vielmehr muß der R_2BNCMe_3 -Teil jenem der R_2BNEt_2 -Gruppe entsprechen, d. h. es dominiert hierfür die in Abb. 2.1(a) aufgeführte Konformation. Eine Orthogonalität der C_2N -Gruppe des tmp-Ringes zur B_2N -Ebene kann aufgrund der ^{11}B -NMR-Spektren ausgeschlossen werden, da das CBN_2 -Strukturelement in diesen Verbindungen bei weitem nicht die Tieffeld-Verschiebungen aufweisen, die man bei Abwesenheit von π -Bindungsanteilen in sterisch anspruchsvollen Diborylaminen findet¹⁸⁾. Somit liegt in den Verbindungen 2.1 - 2.5 die in Abb. 2.1 unter (a) aufgeführte Konformation vor. Allerdings ist der tmp-Substituent nicht so extrem aus der BNBn-Ebene herausgedreht.

2.2.3.2 ^1H -NMR-Spektren

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen 2.1 - 2.5 bestätigen die in Abb. 2.1(a) genannte Konformation, die den tmp-Ring von π -Bindungsanteilen weitgehend befreit, und somit die magnetische Äquivalenz der tmp-ständigen Methylgruppen bewirkt. Das Auftreten von zwei Signalen für H6,7 im Diborylamin 2.1 (1.37, 1.44 ppm), das die kleinsten organischen Reste trägt, kann durch den besonders starken π -Bindungsanteil der Me_2BN -Einheit eine Erklärung finden, wodurch $\Delta G^\ddagger$ für die Rotation um die betreffende BN-Bindung erhöht und diese verlangsamt wird⁷⁴⁾ (Tab. 2.3).

Tabelle 2.3: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Organoboran-Addukte an 1 in Deuterobenzol (in ppm)

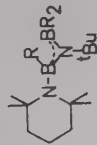


R = Me	<u>2.1</u>	1.53	1.37	1.44	1.41	<u>CMe₃</u>
R = Ph	<u>2.2</u>	1.66	1.49		1.37	
R = ⁿ Bu	<u>2.3</u>	1.60	1.43		1.39	
R = Me	<u>2.4</u>	a)	1.49		1.43	
R = ⁱ Pr	<u>2.5b)</u>					

1) Zuordnung durch Überlagerung mit 9-BBN nicht möglich

b) durch Überlagerung mit den Signalen von 2 ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich

Tabelle 2.4: ^{13}C -NMR-Daten der acyclischen Additionsprodukte der Organoborane an 1 in Deuteriobenzol; Verschiebungen sind in ppm angegeben



	C1,5	CMe_3	C2,4	C6,7	CMe_3	C3
$\text{R} = \text{Me}$	<u>2.1</u>	56.4	38.3	32.2	33.1	32.7
$\text{R} = \text{Ph}$	<u>2.2</u>	56.8	41.3	33.0	37.0	33.7
$\text{R} = \text{n-Bu}$	<u>2.3</u>	56.9	38.9	27.2	33.5	33.3
$\text{R} = \text{Me}$	<u>2.4</u>	53.3	28.3	32.5	33.5	33.2

2.2.3.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Obwohl die ^{11}B -NMR-Spektren von 2.1 - 2.5 einen geringen BN-Bindungsanteil des tmp-Ringes zum Bor-Atom nahelegen, beobachtet man in den ^{13}C -NMR-Spektren der Diborylamine 2.1 - 2.5 zwei Signale für die tmp-ständigen Methylgruppen C6,7. Dieser Befund ist nur mit einer gehinderten Rotation um die BN-Bindung, bedingt durch den hohen sterischen Anspruch, erklärbar. Dies folgt auch aus einem Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Daten für tmpH²⁸⁾. $\delta^{13}\text{C}$ für C1,5 liegt im Vergleich zu tmpH in 2.1 - 2.5 bei tieferem Feld. Dies deutet auf geringere Elektronendichte durch induktiven Ladungsabzug von C1,5 über die BN-Bindung an. Die Konformationen (b,c) der Abb. 2.1 lassen eine Nichtäquivalenz der Ringatome des tmp-Substituenten erwarten. Da dieses aber nicht beobachtet wird, liegt in den Diborylaminen 2.1 - 2.5 die Konformation (a) der Abb. 2.1 vor.

2.2.4 IR-Spektren

In den IR-Spektren der Verbindungen 2.1 - 2.5 sind die Banden der BC-Valenzschwingungen, bedingt durch mögliche Überlagerungen mit CC-Deformationsschwingungen, nicht eindeutig zuzuordnen. Nur diejenigen von 2.1 bzw. 2.2 bei 540 bzw. 570 cm^{-1} lassen sich durch ihre ^{10}B -Schulter zuordnen (berechnete BC-Valenzschwingung in $\text{MeB}(\text{NHMe})_2$ bei 702 cm^{-1} 62)).

Die ^{11}B -Valenzschwingungen der Verbindungen 2.1 bzw. 2.3 werden Absorptionen bei 1470 bzw. 1460 cm^{-1} zugeordnet⁶²⁾. Gegenüber sterisch weniger belasteten Aminoborane liegen die gefundenen Schwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, da wie schon die NMR-Daten andeuten, eine schlechtere BN-Wechselwirkung möglich ist.

2.2.5 Massenspektren

Symmetrische Bis(dialkylboryl)amine, $(\text{R}_2\text{B})_2\text{NR}'$, zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur unter Wanderung einer borständigen Alkylgruppe zum Nachbarboratom unter Eliminierung von Trialkylboran und Bildung eines $\text{B},\text{B}',\text{B}''$ -Trialkylborazinderivates²⁵⁾ nach (2.10).



In den unsymmetrischen Verbindungen 2.1 - 2.5 trägt der Tetramethylpiperidino-Substituent erheblich zur thermischen Stabilisierung der Produkte bei. Dieser Einfluß wird auch in den Massenspektren dieser Diborylamine ersichtlich. Nur bei Verbindung 2.1, das unter Abspaltung von Trimethylboran unter Retroreaktion zu 1 zerfällt, wird kein Molekülpeak gefunden. Hier bildet 1⁺ den Basispeak.

2.3 Darstellung von 2-Aza-4-azonia-3-bora-1-metallata-spiro[3.5]nonanen

2.3.1 Vorbemerkungen

Aluminiumorganyle sind durch Hydroaluminierung von Alkenen in Labor und Technik gut zugänglich³¹⁾.

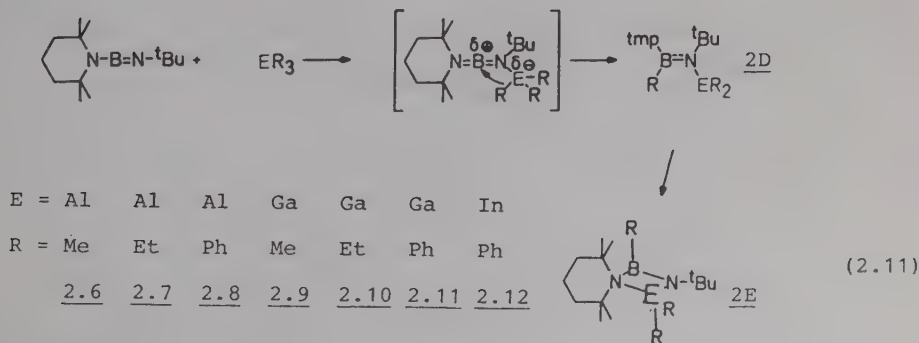
So addieren Carbonylverbindungen leicht Alkylaluminiumverbindungen unter Ausbildung des Donor-Akzeptor-Adduktes, wobei durch thermische Belastung dann die Wanderung einer Organylgruppe an den Carbonyl-Kohlenstoff induziert wird. Dies entspricht einer Reduktion. Außer der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung reagieren auch Kohlenstoff-Stickstoff-Mehrfachbindungen mit Aluminiumorganylen. Ketimine bilden mit AlR_3 Addukte, die leichter als Carbonylfunktionen unter Organylgruppentransfer isomerisieren²⁹⁾³⁰⁾³⁴⁾. Sowohl Alkyl- als auch Arylnitrile reagieren unter exothermer Reaktion mit AlR_3 -Verbindungen zu thermisch relativ stabilen Säure-Base-Addukten. Dies gestattet eine Reinigung der Rohprodukte durch Niederdrucksublimation. Die erwünschte Insertionsreaktion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung erfolgt erst bei Temperaturen über 150°C³³⁾³⁷⁾. Alkine reagieren bei leicht erhöhter Temperatur mit Aluminiumorganylen unter Organoaluminierung³⁸⁾⁴⁵⁾.

Das vorhandene Synthesepotential der Aluminiumorganyle sollte nun auch an einem ungesättigten anorganischen Mehrfachbindungssystem, dem Amino-Imino-Boran 1, getestet werden.

2.3.2 Umsetzung des Aminoiminoborans 1 mit Aluminium-, Gallium- und Indiumorganylen

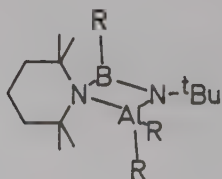
Triorganylaluminium-Verbindungen liegen als Elektronenmangelverbindungen auch in Lösung in dimerer Form vor. Die Verbrückung zwischen zwei Aluminium-Atomen erfolgt über Kohlenstoff-Atome³⁹⁾. Damit kommt ein im Verhältnis zu den Bororganylen erhöhter Akzeptorcharakter des Aluminiums zum Ausdruck. Dieser ist auch für die Umsetzungen der Aluminiumorganyle mit 1 entscheidend, denn trotz Vorliegens dimerer Aluminiumorganyl-Spezies in Hexan ermöglicht die Nukleophilie des Iminoborans eine glatte Umsetzung unter Organoaluminierung. Analoge Organometallierungsreaktionen laufen bei den Umsetzungen der Gallium- und Indiumorganyle mit der Bor-Stickstoff-Mehrfachbindung ab.

Ein 1:1-Lewis-Säure-Base-Addukt wurde als Primärschritt jedoch nie beobachtet. Die rasch ablaufende Einschleibsreaktion unter Organylgruppen-Wanderung kann durch einen analogen, den ASHBYS Arbeiten³⁶⁾ entsprechenden Reaktionsablauf nach (2.11), eine Erklärung finden.



Die Ergebnisse kinetischer Messungen zur Organoaluminierung von Alkinen legen nahe, daß monomere, also dreifach koordinierte Aluminium-Spezies am Mehrfachbindungssystem angreifen³⁸⁾⁴⁰⁾⁴¹⁾.

Im Gegensatz zu den Organoborierungsprodukten von 1 besitzen die Organoaluminierungsprodukte nicht die Struktur 2D. Denn im ^{27}Al -NMR-Spektrum liegen die Signale bei 105 - 150 ppm, die eindeutig eine Koordinationszahl vier für das Aluminium-Atom fordern⁴²⁾. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten für die Kohlenstoff-Atome C6,7 zwei Signale auf. Das Argument, das hier eine Rotationshinderung um die tmp-B-Bindung vorliegen könnte, wird durch die Tieffeld-Verschiebung von C1,5 bei z.B. R = Ph 57.5 im Verhältnis zu 56.5 ppm im BPh_3 -Addukt entkräftet (eine Erklärung für die geringe Tieffeld-Verschiebung erfolgt in Kap. 2.3.3.3), da durch Tetrakoordination am tmp-Stickstoff induktiv die Ladung an C1,5 vermindert wird. Durch die im IR-Spektrum auftretenden Banden für ein N_2AlC_2 -System bei 1210 bzw. 1375 cm^{-1} für R = Et⁴³⁾ ist eine den Diborylaminen wie in Kap. 2.2 analoge Struktur auszuschließen. Vielmehr stehen alle spektroskopischen Daten mit einer Struktur 2E in Einklang.



2E

2.3.3 NMR-Spektren

2.3.3.1 ^{11}B -NMR-Spektren

In den cyclischen Additionsprodukten der Aluminium-, Gallium- und Indiumorganyl-Verbindungen 2.6 - 2.12 von 1 liegen die ^{11}B -NMR-Signale (Tab. 2.5) zwischen 35.5 und 42.1 ppm. Diese im Vergleich mit den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten der N_2BR -Einheit der analogen Diborylamine 2.1 - 2.5 um mindestens 1 ppm geringe aber bessere Abschirmung kann auf den elektropositiveren Charakter der schwereren Elemente in dieser Gruppe zurückgeführt werden⁴⁷⁾. Wegen der größeren Polarität der M-N-Bindung in der Reihe M = B, Ga, Al, In kann das tert-Butylsubstituierte Stickstoff-Atom insgesamt mehr Elektronendichte dem Bor-Atom zur Verfügung stellen, so daß dieses einen Abschirmungsgewinn erfährt. Daneben muß aber auch berücksichtigt werden, daß bei den schwereren Elementhomologen des Bors der paramagnetische Beitrag zur Abschirmungskonstante zunimmt, was ebenfalls eine Hochfeldverschiebung zur Folge hat⁴⁸⁾. Dies wird anhand der ^{11}B -NMR-Verschiebungen der MPh_3 -Additionsprodukte von 1 (2.2, 2.8 und 2.11) deutlich (Tab. 2.5).

Tabelle 2.5: ^{11}B -NMR-Verschiebungen der MPh_3 -Additionsprodukte von

1; M = B, Al, Ga, In; LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = CDCl_3

M =	B	Al	Ga	In
$\delta^{11}\text{B}$	43.1	42.1	35.5	37.6
LM	1	2	2	2

Trotz der Beanspruchung des freien Elektronenpaares des Tetramethylpiperdino-Stickstoffs unter Ausbildung der Spiro-Verbindungen wird durch stärkere Polarisierung der σ -MN-Bindungen (in der Reihe $M = B, Al, Ga$ und In) die Elektronendichte der Bis(amino)bor-Einheit erhöht, was in einem Hochfeldshift der Bor-Kerne sichtbar wird.

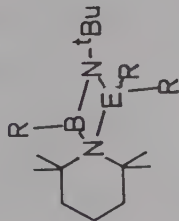
2.3.3.2 ^1H -NMR-Spektren

Die Protonenresonanz-Spektren der Verbindungen 2.6 - 2.12 enthalten stets zwei Signale für die Wasserstoff-Atome $H_{6,7}$. Nur im Falle von 2.7 wird nur ein einziges Signal registriert, dessen Breite allerdings zufällige Isochronie von $H_{6,7}$ andeutet. Durch den Ringschluß, der das N-Atom des tmp-Rings einbezieht, wird sowohl eine Stickstoff-Inversion oder eine BN-Rotation wie in den Verbindungen 2.1 - 2.5 unterbunden, wodurch die chemische und magnetische Äquivalenz von $H_{6,7}$ erlischt.

Die ^1H -NMR-Spektren spiegeln auch das in den ^{11}B -NMR-Spektren festgestellte Akzeptor-Verhalten der R_2M -Gruppe ($M = Al, Ga$ und In) mit den δ^1H -Werten der tert-Butylgruppe wider. Die ^1H -NMR-Signale der Me_3C -Gruppe von 2.6 - 2.12 sind nämlich im Vergleich zu denjenigen in 2.1 - 2.5 bis zu 0.2 ppm zu höherem Feld verschoben. Durch die koordinative Absättigung der MR_2 -Einheit in 2.6 - 2.12 steht im Gegensatz zu den Diborylaminen 2.1 - 2.5 das freie Elektronenpaar des tert-Butylaminorestes mehr dem dreifachkoordinierten Bor-Atom und der tert-Butylgruppe zur Verfügung. Dies führt induktiv

Tabelle 2.6: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der cyclischen Additionsprodukte von Organoaluminium(gallium- und indium)verbindungen an 1 (in ppm); Halbhöhenbreiten () in Hz; LM: 1 = C_6D_6 ;

2 = CDCl_3



E = Al

		$\delta^{11}\text{B}$	LM	H3	H2,4	$\delta^1\text{H}$	H6,7	CMe_3	LM
R = Me	<u>2.6</u>	38.5 (182)	2	1.63 - 1.89	1.48	1.61		1.25	2
R = Et	<u>2.7</u>	37.9 (215)	1	1.62	1.52	1.28 ^{a)}		1.24	1
R = Ph	<u>2.8</u>	42.1 (660)	2	1.83	1.54	1.50	1.71	1.28	2

E = Ga

R = Me	<u>2.9</u>	36.3 (100)	2	1.40 - 1.83	1.32	1.34		1.15	2
R = Et	<u>2.10</u>	36.9 (202)	2	1.45 - 1.80	1.27	1.37		1.19	2
R = Ph	<u>2.11</u>	35.5 (740)	2	1.78	1.64			1.26	1

E = In

R = Ph	<u>2.12</u>	37.6 (925)	2	1.77	1.62			1.30	2
--------	-------------	------------	---	------	------	--	--	------	---

a) sehr breit

an diesen Zentren zu einer höheren Ladungsdichte, in Übereinstimmung mit der beobachteten Hochfeld-Verschiebung.

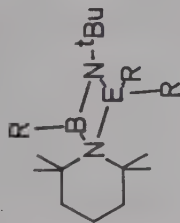
2.3.3.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Tetrakoordinierte Kohlenstoff-Atome erhalten bedingt durch ihre Bindungspartner keine direkten Informationen über ihre chemische Umgebung. Somit spiegeln die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im wesentlichen die elektronischen Einflüsse ihrer Umgebung wider⁴⁹⁾. Obwohl die Kohlenstoff-Gerüste der Verbindungen 2.6 - 2.12 mit jenen der Diborylamine 2.1 - 2.5 vergleichbar sind, liegen alle ^{13}C -NMR-Signale von 2.6 - 2.12 bei niedrigeren Frequenzen. Eine Ausnahme machen die Kohlenstoff-Atome C1,5 in 2.6 - 2.12. Dies entspricht einem -I-Effekt des Ammonium-Stickstoffs der tmp-Gruppe. Der im Verhältnis zu den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der C1,5-Kohlenstoffe cyclischer Diborylamine der Kap. 4 oder 5 schwächere Effekt wird durch polarere MN-Bindungen in 2.6 - 2.12 gegenüber z.B. 4.2 hervorgerufen.

2.3.3.4 ^{27}Al -NMR-Spektren

Die ^{27}Al -NMR-Signale der Verbindungen 2.6 und 2.7 liegen im Bereich der Koordinationszahl 4 des Aluminiums⁴²⁾ (vgl. Tab. 2.8), während für 2.8 kein Signal beobachtbar war. Wie den Daten der Tab. 2.8 zu entnehmen ist, nimmt die Linienbreite des Signals von 2.6 zu 2.7 bereits erheblich zu. Der Feldgradient am Al-Atom in 2.8 ist offenbar bereits so groß, daß wegen der dadurch möglichen raschen Relaxation das ^{27}Al -NMR-Signal für eine Beobachtung bereits zu breit geworden ist.

Tabelle 2.7: ^{13}C -NMR-Daten der cyclischen Additionsprodukte von Aluminium-, Gallium- und Indium-organyle an 1 (in ppm); LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = CDCl_3



E = Al

R = Me 2.6

R = Et 2.7

R = Ph 2.8

E = Ga

R = Me 2.9

R = Et 2.10

R = Ph 2.11

E = In

R = Ph 2.12

$\delta^{13}\text{C}$

	C1,5	<u>CMe₃</u>	C2,4	C6,7	<u>CMe₃</u>	C3	LM
	57.1	51.0	36.8	30.1 32.1	32.2	16.2	2
	55.0	50.6	37.0	30.7 32.4	33.6	16.9	1
	57.5	51.9	36.4	31.3 33.3	33.6	14.7	2
	54.8	50.7	36.9	30.5 32.1	32.8	17.0	2
	54.6	50.8	36.9	31.3 32.4	33.6	17.0	2
	54.0	51.6	36.4	33.0 33.5	35.4	17.8	1
	56.4	51.3	36.5	32.1 33.8	34.7	17.6	2

Tabelle 2.8: ^{27}Al -NMR-Daten der 2-Aza-4-azonia-3-bora-1-aluminata-spiro[3.5]nonane (in ppm; Halbhöhenbreite () in Hz;
LM: 1 = C_6D_6 , 2 = CDCl_3)

R =	Me	Et	Ph
	<u>2.6</u>	<u>2.7</u>	<u>2.8</u>
$\delta^{27}\text{Al}$	105.0 (780)	150.0 (2600)	sehr breit
LM	2	1	2

Aufgrund der geringen Empfindlichkeit, des erheblichen Kernquadrupolmomentes, der geringen natürlichen Häufigkeit und der unsymmetrischen Umgebung an den Gallium- und Indium-Kernen der Verbindungen 2.9 - 2.12 war es nicht möglich, ^{69}Ga -, ^{71}Ga - bzw. ^{115}In -NMR-Signale zu messen.

2.3.4 IR-Spektren

Die für die C_2AlN_2 -Einheit geforderten Schwingungen⁴³⁾ treten in 2.6 bei 700 cm^{-1} (AlMe rock) und bei 575 cm^{-1} (AlMe Valenzschwingung) auf. Ähnliche Banden werden auch in den Verbindungen 2.7 - 2.12 ermittelt. Die BN-Valenzschwingungen treten bei ca. 1460 cm^{-1} z.B. in 2.7 oder 2.11 auf (Vgl. auch Kap. 2.2.4)⁶²⁾.

2.3.5 Massenspektren

Da die aufgezeichneten Massenspektren der inneren Addukte 2.6 - 2.12 immer die gleichen Abbauewege, wenn auch mit unterschiedlichen Intensitäten, zeigen, soll exemplarisch der des GaMe_3 -Adduktes an 1 (2.11) vorgestellt werden.

Der Molekülpeak von 2.11 wird nur zu einem rel. Prozent registriert. Das durch Methylgruppenabspaltung der Me_2GaN_2 -Gruppierung erhaltene Kation bildet den Basispeak dieses Fragmentierungsschemas, dessen Stabilität, trotz der Koordinationszahl drei um das Gallium, durch die gute elektronische Absättigung durch die beiden N-Atome erklärt werden kann. Dieses Kation fragmentiert u. a. durch Abspaltung von $(\text{MeGa}=\text{NCMe}_3)^{+\cdot}$. Das zum dabei ebenfalls detektierten $\text{tmpGaMe}^{+\cdot}$ analoge $\text{tmpBMe}^{+\cdot}$ wird bei dem Organoborierungsprodukt an 1 (2.1) nicht gefunden. Dies kann als kleiner Hinweis für die größere Polarisierbarkeit der Metallatome im Vergleich mit dem Bor-Atom gelten.

2.4 Weitere Umsetzungen von 1 mit Metallorganylanen

Als ein Vertreter der Metallorganyle der IV.Hauptgruppe wurde versucht, Tetramethylstannan mit 1 zur Reaktion zu bringen. Bis 70°C erfolgt jedoch keine Methylostannierung, sondern nur die vollständige Dimerisierung von 1 zu 2. Neben der hohen Symmetrie von SnMe_4 dürfte auch die hohe Dissoziationsenergie der SnMe -Bindung in SnMe_4 von $225.7 \text{ kJ/mol}^{50)}$ verantwortlich sein. Die einzig gangbare Reaktion führt zu 2, da der zu überwindende Aktivierungsberg für die Dimerisierung des Iminoborans 1 mit $96.2 \text{ kJ/mol}^{76)}$ relativ niedrig liegt.

3. Umsetzung von (tert-Butylimino) (2,2,6,6-tetramethylpiperidino) boran, $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, mit Verbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe mit zwei Organylgruppen

3.1 Diorganylborverbindungen

3.2 Einleitung

Während in den Triorganoelement-Verbindungen ER_3 ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) nur eine funktionelle Gruppe das Metall-Atom E umgibt, liegen in den Diorganobor-Verbindungen R_2BX deren zwei vor. Die teils rasch ablaufenden Organoborierungsreaktionen des Aminoiminoborans 1 mit BR_3 sind somit auch bei den Umsetzungen von R_2BX -Verbindungen mit 1 denkbar. Inwieweit diese beiden Konkurrenzreaktionen auftreten, wird im nun folgenden dargestellt.

3.3 Hydroborierung mit Tetraorganyldiboranen (6)

Die Einschlebung von Bor-Wasserstoff-Bindungen an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen ungesättigter organischer Derivate gestattet einen einfachen Zugang zu Organoboranen, variantenreichen Reagenzien für organische Synthesen⁵¹⁾. So können Organoborane durch oxidative Spaltung der BC-Bindungen in Alkohole²²⁾ oder Ketone⁵²⁾ überführt oder durch Protolyse, durch Austauschreaktionen⁵³⁾ oder Carbonylierung⁵⁴⁾ neue organische Verbindungen dargestellt werden. Die hohe Regio- und Stereoselektivität der Hydroborierung

hat entscheidend zum Erfolg in der organischen Synthese beigetragen 55)56). So können z.B. terminale Acetylen-Derivate mit gängigen Hydroborierungs-Agentien in mehr als 85% Ausbeute (nach Hydrolyse) in cis-Olefine überführt werden.

Kinetische Untersuchungen zur Hydroborierung zeigen, daß dimere Organoborane $R_{4-n}B_2H_{n+2}$ im Gleichgewicht mit monomeren Dialkylboranen stehen, und letztere für die Hydroborierung der Mehrfachbindung verantwortlich sind⁵⁷⁾⁵⁸⁾.

Da Triorganoborane mit 1 bereitwillig unter Organoborierung reagieren (Kap. 2.2.2), wäre bei den Umsetzungen von Tetraorganyldiboranen mit 1 neben der Hydroborierungs- auch die Organoborierungsreaktion denkbar. In der vorliegenden Arbeit sollte die Hydroborierung des Aminoiminoborans 1 untersucht und der Reaktionsablauf nach Möglichkeit aufgeklärt werden.

Dicyclohexyl-, Disiamyl- und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonylboran reagieren mit 1 nach (3.1) trotz des sterischen Anspruches der sperrigen Organylgruppen bereits bei Raumtemperatur. Ein Grund für diese erstaunliche Reaktivität ist in der BN-Bindungspolarität zu suchen.

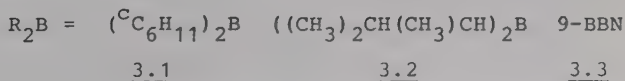
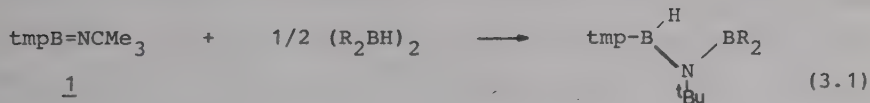
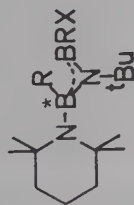


Tabelle 3.1: Reaktionsdauer für vollständige Umsetzungen der Diorganoborane mit 1 (in h) nach (3.1) und IR-Daten der BHB-Valenzschwingungen in den dimeren Organoborane (in cm^{-1})

$\text{R}_2\text{B} =$	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{B}$	$((\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH})_2\text{B}$	9-BBN
	<u>3.1</u>	<u>3.2</u>	<u>3.3</u>
ν_{BHB}	1590 ⁵⁹⁾	1551 ⁶⁰⁾	1560 ⁶¹⁾
Reaktions-			
dauer	96	24	2

Überraschend ist die lange Reaktionszeit für die Umsetzung mit dem sterisch am wenigsten belasteten Organoborane. Eine Erklärung hierfür dürfte in der geringen Gleichgewichtskonzentration an monomeren Dicyclohexylborane liegen. Da die Hydroborierungsreaktion über die Stufe der Organylborane verläuft, stellt die Einstellung des Dimer-Monomer-Gleichgewichts anscheinend den limitierenden Faktor bei der Reaktion mit 1 da⁵⁷⁾. Als Beleg für die unterschiedliche Stabilität der dimeren Organoborane und somit als Maß für die Gleichgewichtskonzentration im Monomer-Dimer-Gleichgewicht kann die Stärke der verbrückenden BHB-Funktion angesehen werden. Wie man den IR-Daten aus Tab. 3.1 entnehmen kann, ermöglicht die große sterische Belastung im 9-BBN- und Disiamyl-System erhöhte Monomeren-Konzentrationen, die aufgrund der im Verhältnis zu den Diorganylboranen erhöhten Nukleophilie des Iminoborans rasch aus der Adduktstufe unter Hydridübertragung abreagieren.

Tabelle 3.2: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Hydroborierungsprodukte von 1 in Deuterobenzol (in ppm);
Halbhöhenbreiten () in Hz



	$\delta^{11}\text{B}^*$	$\delta^1\text{H}$			
		H3	H2,4	H6,7	CMe_3
$\text{R}=\text{X}=\text{C}_5\text{H}_{11}$	<u>3.1</u>	1.58 - 1.80		1.47 1.50	1.44
$\text{R}=\text{X}=\text{C}_6\text{H}_{11}$	<u>3.2</u>	1.88		1.42	1.51
$\text{B}(\text{X})\text{R}=\text{B}$	<u>3.3</u>	b)		1.38	1.49
$\text{X}=\text{H}$ $\text{R}=\text{thexyl}$	<u>4.1</u>	1.52		1.32 1.41	1.36
$\text{X}=\text{H}$ $\text{R}=\text{tmp}$	<u>6.3</u>	1.56		1.47	1.46
$\text{X}=\text{H}$ $\text{R}=\text{NMe}_2$	<u>6.4</u>				
$\text{B}(\text{X})\text{R}=\text{c}$	<u>7.2</u>	1.53 - 1.74		d)	1.49
$\text{B}(\text{X})\text{R}=\text{e}$	<u>7.3</u>	1.54		1.33 1.35	1.27

a) $^1\text{J} (^{11}\text{B}^1\text{H})$ b) Zuordnung durch Überlagerung mit 9-BBN nicht möglich c) $\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2)_2$
d) 4 Signale: 1.16, 1.32, 1.41, 1.45 e) $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -Trimethylborazin-B-yl e) Durch Überlagerung der Signale für die vier Bor-Atome ist keine Kopplung angebar

3.3.1 NMR-Spektren

3.3.1.1 ^{11}B -NMR-Spektren

Die in Tab. 3.2 angegebenen ^{11}B -NMR-Signale der Bis(amino)bor-Gruppierung der Verbindungen 3.1 - 3.3 liegen zwischen 35.3 und 36.1 ppm. Im Vergleich mit weniger sperrig substituierten Bis(amino)boranen sind die Bor-Kerne somit schlechter abgeschirmt (zum Vergleich: $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$, $\delta^{11}\text{B} = 28.6 \text{ ppm}^{23)}$). Für die Entschirmung gelten die gleichen Argumente wie in Kap. 2.2.3.1.

In den ^1H -gekoppelten ^{11}B -NMR-Spektren treten Dublett-Signale mit Kopplungskonstanten von 82 bis 112 Hz auf (Vgl. Tab. 3.2). Diese sind charakteristisch für ein sp^2 -hybridisiertes Bor-Atom mit terminaler HB-Einheit²³⁾. Die kleinere Kopplung in 3.3 findet ihre Erklärung in einem schwächeren s-Bindungsanteil im Bis(amino)boran, der durch den sterischen Anspruch des 9-BBN-Systems induziert wird. Daß dies keine weitere Tieffeld-Verschiebung im ^{11}B -NMR zur Folge hat, liegt an dem wenig elektronegativen, hybridischen Wasserstoff am Bis(amino)bor-Atom.

Die ^{11}B -NMR-Signale der Diorgano(amino)bor-Einheit in 3.1 - 3.3 liegen zwischen 46.1 und 48.8 ppm und sind im Verhältnis zu sterisch weniger anspruchsvollen Diorgano(amino)boranen etwas zu tieferem Feld verschoben (zum Vergleich: Et_2NBMe_2 , $\delta^{11}\text{B} = 45.0^{23}$) und entsprechen den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten für die R_2BN -Gruppen in 2.1 - 2.5.

3.3.1.2 ^1H -NMR-Spektren

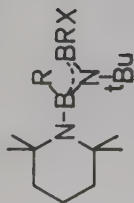
Die eingesetzten Tetraorganodiboran(6)-Derivate zeichnen sich samt und sonders durch einen großen sterischen Anspruch aus. Insofern überrascht, daß nur bei 3.1 zwei Signale für die Wasserstoff-Atome H_{6,7} gefunden werden, was eine gehinderte Rotation um die BN-Bindung des tmp-Ringes nahelegt. Allerdings sind diese Signale nur um 0.03 ppm voneinander getrennt. Somit sind diese chemisch unterschiedlichen Atome magnetisch nur zufällig isochron. Aufgrund der relativ großen Breite der H_{6,7}-Signale in 3.2 und 3.3 wird diese zufällige magnetische Äquivalenz bestätigt.

Die hydridischen Wasserstoffe werden in den ^1H -NMR-Spektren wegen ihrer zu erwartenden Quartett-Struktur (Kopplung mit ^{11}B , $I = 3/2$) und damit der geringen Intensität jedes Einzelsignals nicht beobachtet.

3.3.1.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Daß die die in den ^1H -NMR-Spektren aufgefundene magnetische Äquivalenz der Wasserstoff-Atome H_{6,7} zufällig ist, bestätigen die ^{13}C -NMR-Spektren von 3.1 - 3.3. Verbindung 3.1 weist für die tmp-ständigen Methylgruppen vier Signale auf, da der ausladende siamyl-Ligand (siamyl = $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}-$) eine BN-Rotation unterbindet.

Für das Vorliegen eines freien Elektronenpaares am Stickstoff des tmp-Ringes und nur schwacher π -Wechselwirkungen zwischen tmp-Ligand und dem Bor-Atom spricht die geringe Hochfeld-Verschiebung



R = X = siamyl	<u>3.1</u>	54.1	57.4	36.8	37.8	a)	33.0	15.7
R = X = ^c C ₆ H ₁₁	<u>3.2</u>	55.9	53.4	37.6		32.9	34.1	15.8
R(X)B = B	<u>3.3</u>	55.9	53.6	37.2		32.2	33.9	15.9
X = H R = thexyl	<u>4.1</u>	56.4	55.0	37.4		33.8 34.6	33.1	16.2
X = H R = tmp	<u>6.3</u>	55.1	55.3	37.5		33.9	33.2	16.0
X = H R = NMe ₂	<u>6.4</u>	54.1	54.3	36.6		33.0	31.9	18.7
R = X = NMe ₂	<u>7.1</u>	53.8 54.4	51.3	38.5		32.1 33.3	32.0	17.8
R(X)B = b)	<u>7.2</u>	52.4 52.5	52.3	38.3 39.2		c)	34.0	19.0
R(X)B = d)	<u>7.3</u>	53.8	55.0	38.7		32.1 32.8	33.2	15.6

a) 4 Signale: 30.9, 33.2, 34.3, 34.5 b) $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me}))_2\text{B}$ c) 4 Signale: 29.6, 30.8, 32.3

35.1 d) (N,N',N''-Trimethylborazin-B-yl)

von C1,5 im Vergleich mit 2.1 - 2.4. Das Elektronendefizit an beiden Bor-Atomen, verstärkt durch die sterischen Vorgaben, läßt sich an den tieffeldigen Signalen des quartären Kohlenstoffs der tert-Butylgruppe in 3.1 - 3.3 verglichen mit den Verbindungen 2.1 - 2.4 ablesen.

3.3.2 IR-Spektren

Die IR-Spektren der Verbindungen 3.1 - 3.3 zeigen zwischen 2470 und 2490 cm^{-1} ein relativ starkes Absorptionssignal für die terminale ^{11}BH -Valenzschwingung. Die ^{10}BH -Schulter liegt um ca. 30 cm^{-1} bei größeren Wellenzahlen. Die $\nu(\text{BH})$ bei 2490 cm^{-1} in 3.1 spricht für eine starke BH-Bindung in diesem sterisch anspruchsvollen Diorganobor-Addukt, da aus räumlichen Gründen beide Stickstoff-Atome nur zu verminderten π -Bindungsanteilen der BN-Bindungen beitragen. In Übereinstimmung damit liegt $\nu(^{11}\text{BN})$ mit 1465 cm^{-1} relativ langwellig in 3.1 - 3.3. In sterisch entlasteten Bis(amino)boranen wie $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ werden sie bei 1530 cm^{-1} gefunden⁶²). Somit dominiert die Konformation (b) in Abb. 2.1.

3.3.3 Massenspektren

Die 70 eV-Massenspektren enthalten die Molekül-Ionen der monomer vorliegenden Verbindungen mit relativ hoher Intensität. Als stabilste Fragmente werden die Dehydroborierungsprodukte nachgewiesen. Die durch Verlust eines Olefins erhaltenen Produkte stellen dabei die Basispeaks. Die vollständige Abspaltung der Bor-ständigen Organogruppen als Olefine führt zum Kation des BH_3 -Addukts von 1. Dieses tritt allerdings nur in untergeordnetem Maße auf.

3.4 Haloborierung mit Diorganylborhalogeniden

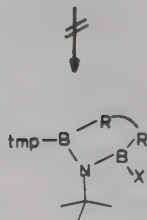
3.4.1 Umsetzungen mit cyclischen Diorganyl(halogen)boranen

Die in Kap. 2.2.2 beschriebene Organoborierung des Aminoimino-borans mit Triorganoboranden könnte neben der Haloborierung der BN-Mehrfachbindung bei Umsetzungen von 1 mit Diorganylborhalogeniden auftreten. Da in den cyclischen Diorganylbor-Derivaten durch Eingliederung der organischen Reste in das borhaltige Ringsystem andere Wanderungstendenzen der BC- bzw. BHal-Funktionen als in den acyclischen Vertretern zu erwarten sind, sollen diese getrennt behandelt werden.

Als Vertreter der cyclischen Diorganyl(halogen)borane wurden folgende Derivate für die Umsetzungen mit 1 gewählt: 9-Borafluoren-9-bromid, 9-Borabicyclo[3.3.1]nonylbromid, -chlorid und -triflat. Alle reagierten rasch in exothermer Reaktion mit dem Iminoboran 1 zu den Haloborierungsprodukten 3.6 und 3.8 - 3.10 (Gl. (3.2)), die in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Eine Organylgruppenübertragung im Sinne der Gl. (3.3) erfolgt nicht, d. h. die Reaktion läuft regiospezifisch ab.



(3.3)



X =



3.6

9-BBN

OTf

3.8

9-BBN

Cl

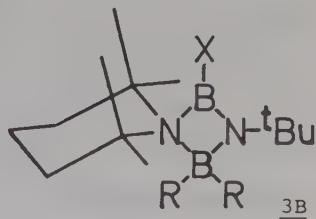
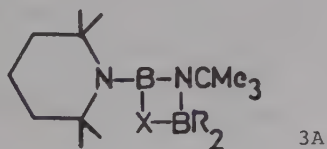
3.9

9-BBN

Br

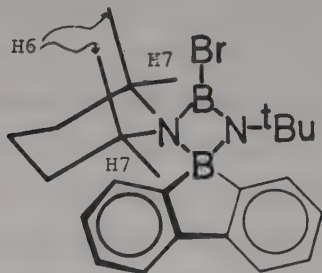
3.10

Aus der durch den nukleophilen Angriff des Iminoborans 1 am Diorganylboran entstandenen, nicht nachweisbaren Primäraddukt-Stufe wandert die Gruppe am besten, welche dem zweifach-kordinierten Bor-Atom mehr Elektronendichte zur Verfügung stellen kann. Auf dieser Basis nimmt die erwartete Wanderungstendenz in folgender Reihe ab: $\text{Br} > \text{Cl} > \text{R}^{63)}$. Diese kinetische Argumentation findet auch eine thermodynamische Stütze⁶⁵⁾. Die schwächere Bor-Brom-Bindung wird leichter gespalten als die stärkere Bor-Kohlenstoff-Bindung⁶⁴⁾. Aufgrund des sterischen Anspruches der eingesetzten Organylborane kann der Kohlenstoff eine den Halogen (X) ähnliche Brückenfunktion zwischen den beiden Bor-Atomen in dem Primär-Addukt 3A auch aus räumlichen Gründen nicht einnehmen. Die Raumerfüllung des 9-BBN-Liganden unterdrückt Wechselwirkungen der Diorganyl(amino)bor-Einheit mit dem tmp-ständigen Stickstoff-Atom, wie die NMR-Spektren von 3.8 - 3.10 belegen.



Im 9-Borafluoren liegt ein planares Diorganyl-Bor-System vor⁶⁶⁾, dessen Bor-Atom sterisch somit ungeschützt vorliegt. Dies erlaubt eine Wechselwirkung mit dem N-Atom des Tetramethylpiperidino-Substituenten, erkennbar im ^{11}B -NMR-Spektrum durch ein Signal im Bereich der Koordinationszahl vier²³⁾ ($\delta^{11}\text{B}$ 3.8), im ^{13}C -NMR-Spektrum durch zwei getrennte Resonanzen für C6,7 bei 29.7 bzw. 31.2 ppm

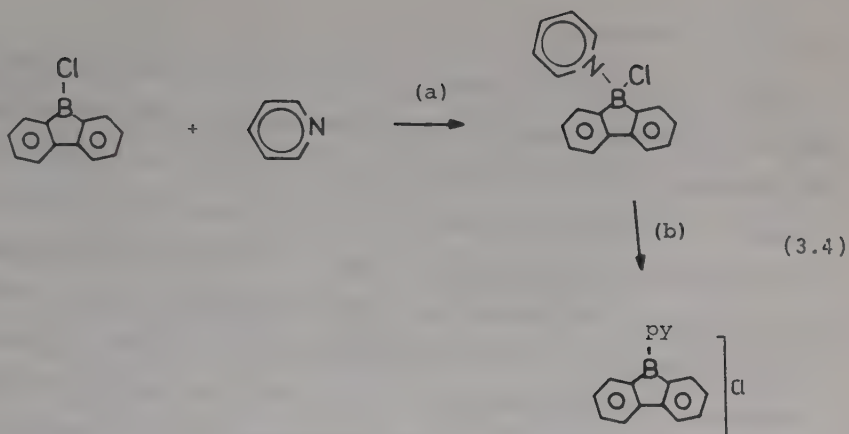
(während das analoge 9-Br-9-BBN-Addukt von 1 nur ein Signal bei 32.5 ppm zeigt) und im ^1H -NMR-Spektrum durch zwei stark voneinander getrennte Signale bei 1.54 und 1.92 ppm für H6,7.



3.6

Der grasse Verschiebungsunterschied der Wasserstoffe H6,7 wird anhand der Geometrie von 3.6 deutlich. Die Wasserstoffe H7 kommen voll in den Anisotropie-Bereich des 9-Borafluorensystems und erfahren somit eine Tieffeld-Verschiebung⁶⁷⁾, während H6 räumlich zu entfernt ist, um davon beeinflusst zu werden. Die Wasserstoffe H6 weisen daher eine dem tmpBB r_2 entsprechende Verschiebung auf¹⁾. Die durch diese Wechselwirkung des tmp-Restes mit dem Borfluorenyl-Bor-Atom zum Ausdruck kommende beachtliche Lewis-Acidität dieses Zentrums wird durch LCAO-MO-Berechnungen⁶⁶⁾ belegt, da durch die Tetrakoordination des Bor-Atoms zur N $_2$ BC $_2$ -Struktureinheit benzolähnliche aromatische Systeme erhalten werden.

Dieser Bildung von 3.6 sind zahlreiche Addukte des 9-Chlor-9-borafluorens mit Amin-Basen zur Seite zu stellen. Gl. (3.4) beschreibt die Bildung des Pyridin-Adduktes. Es wird Adduktbildung und keine nukleophile Substitution nach (3.4b) gefunden. So wird in deren ^{11}B -NMR-Spektren bei ca. 6.3 ppm Resonanz beobachtet⁷⁰⁾, die ganz der von 3.4 ppm in 3.6 entspricht.



3.4.1.1 NMR-Spektren

3.4.1.1.1 ^{11}B -NMR-Spektren

Die ^{11}B -NMR-Spektren der 9-BBN-Derivate 3.8 - 3.10 zeigen zwei Signale im Bereich der Koordinationszahl drei für die Bor-Atome²³⁾. Signale im Bereich von 25.5 und 32.3 ppm zeigen die Bis(amino)boran-Einheiten an und Signale im Bereich von 52.1 bis 55.6 ppm die der 9-BBN-Amino-Gruppierung. Eine intramolekulare BN-Wechselwirkung wie in 3B dargestellt, liegt bei diesen Verbindungen nicht vor. Demgegenüber zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum von 3.6 je ein Signal im Bereich der Koordinationszahl drei (33.6 ppm) und vier (3.8 ppm) für die Bor-Atome. Dies entspricht seiner oben dargestellten Struktur. Lewis-Säure-Base-Addukte des 9-Borafluorensystems⁷⁰⁾ zeigen ebenfalls $\delta^{11}\text{B}$ -Werte um 4 ppm (Tab. 3.4, 3.8).

3.4.1.1.2 ^1H -NMR-Spektren

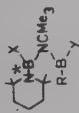
Während die 9-BBN-Derivate 3.8 - 3.10 auch in den ^1H -NMR-Experimenten den bisher diskutierten Bis(amino)boran-Systemen entsprechende Spektren mit z.B. schwacher Anisochronie von H6,7 zeigen, unterscheidet sich dasjenige Spektrum von 3.6 signifikant davon. Das Signal der tert-Butylgruppe ist verglichen mit 3.8 um mehr als 0.4 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Resonanzen der Wasserstoffe H6,7 sind um 0.38 ppm voneinander separiert. Das bestätigt die intramolekulare Cyclisierung, denn durch diese steht dem R_2B -Bor-Atom eine höhere Elektronendichte zur Verfügung; dem entsprechend verstärkt sich die BN- π -Bindung zwischen der $^t\text{BuNBBR}$ -Moleküleinheit. Das Einbringen des freien Elektronenpaares des Tetramethylpiperidins zum Dispirotridecan verhindert eine Isochronie der Wasserstoffe H6,7. Die in räumlicher Nähe zum Brom-Atom ständigen Methylwasserstoffe zeigen die normale, erwartete Resonanz, wie z.B. in tmpBBR_2 bei 1.59 ppm. Das zweite Signal der tmp-Methyl-Protonen bei 1.92 ppm spricht aufgrund der starken Tieffeld-Verschiebung für räumliche Nähe des aromatischen Systems und somit für eine relativ starke koordinative BN-Bindung⁷¹⁾ (Tab. 3.4, 3.8).

3.4.1.1.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 3.6 liegt wie im Falle von 2.6 - 2.12 das Signal für C1,5 (bei 57.5 ppm) für ein zu einem Ammonium-Stickstoff-Atom α -ständiges Kohlenstoff-Atom verhältnismäßig stark hochfeldverschoben. Die Möglichkeit der π -Wechselwirkung des Bor-Atoms mit dem aromatischen System induziert also keine volle po-

Tabelle 3.4: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten acyclischer R_2BX -Addukte an 1 (in ppm); Halbhöhenbreiten () in Hz; LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = CDCl_3

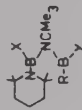
		$\delta^{11}\text{B}^*$		$\delta^1\text{H}$				
			LM	H3	H2,4	H6,7	CMe_3	LM
X = Cl	Y = R = Et	<u>3.4a</u>	1	eine eindeutige Zuordnung				
X = R = Et	Y = Cl	<u>3.4b</u>	1	ist nicht möglich				
X = OTf	B(Y)R = 	<u>3.8</u>	2	a)		1.53	1.49	2
X = Cl	"	<u>3.9</u>	1	a)		1.52 1.54	1.49	1
X = Br	"	<u>3.10</u>	1	a)		1.57	1.53	1



- 39 -

Tabelle 3.5: ^{13}C -NMR-Daten acyclischer R_2BX -Addukte an 1 (in ppm); LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = CDCl_3

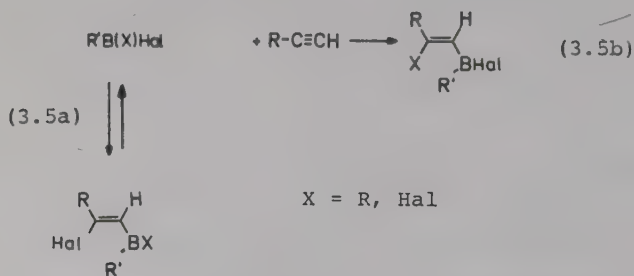
		$\delta^{13}\text{C}$				
		C1,5	CMe_3	C2,4	C6,7	LM
X = OTf	B(Y)R = 	<u>3.8</u>	49.0	38.0	32.6	16.7 2
X = Cl	"	<u>3.9</u>	53.4	38.7	32.5 33.3	15.3 1
X = Br	"	<u>3.10</u>	54.7	38.3	32.5	14.9 1



sitive Ladung auf dem tmp-Stickstoff⁷²⁾. Im Vergleich mit den C1,5-Verschiebungen der Verbindungen 3.8 bzw. 3.1 - 3.3 überrascht die Tieffeldlage in den Verbindungen 3.9 und 3.10. Die Halogenfunktionen sättigen die Bor-Atome elektronisch schlechter als der Wasserstoff in den Bis(amino)boranen 3.1 - 3.3 ab. Dieser Effekt wird induktiv bis hin zu den Kohlenstoffen C1,5 getragen.

3.4.2 Umsetzungen mit acyclischen Diorgano(halogen)boranen

Alkine werden von Halogenorganoboranen reversibel haloboriert (Gl. 3.5a); in Konkurrenz dazu steht eine Organoborierung nach (3.5b)⁶⁴⁾⁶⁸⁾⁶⁹⁾⁷³⁾. Die Haloborierungsprodukte entsprechen den kinetisch kontrollierten Reaktionsprodukten, während der Organylgruppentransfer die thermodynamische Kontrolle übernimmt⁶³⁾. Durch die Polarität der BN-Dreifachbindung im Iminoboran¹⁾ ist bei Umsetzungen mit den Diorgano(halogen)boranen aufgrund der vorstehend beschriebenen Ergebnisse (Kap. 3.4.1) bevorzugt eine Haloborierung zu erwarten.



Es wurden Et_2BCl , ${}^i\text{Pr}_2\text{BCl}$, Et_2BBr und Et_2BI mit dem Iminoboran 1 zur Reaktion gebracht. Diethylboriodid reagiert bei -78°C quantitativ, Diethylborbromid bei ca. -20°C , während Diethylborchlorid für eine rasche und vollständige Umsetzung siedendes Hexan (70°C) erfordert.

Bei der Umsetzung von Dimethylborbromid mit dem Aminoiminoboran 1 fand S.Weber¹⁾ das erste dreifachkoordinierte Bor-Kation 3C ($\text{R} = \text{Me}$; Gl. 3.6). Die Reaktion von Et_2BBr bzw. Et_2BI mit 1 liefert in quantitativer Ausbeute 3.5 bzw. 3.7, während bei der Et_2BCl -Umsetzung in der Reaktionslösung neben Et_2BCl ${}^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch 3.4, 3.4a bzw. 3.4b (im Integralverhältnis von ca. 1:1:1) nachgewiesen werden. (Dieselben Verhältnisse treten bei der Umsetzung von ${}^i\text{Pr}_2\text{BCl}$ mit 1 auf.) Wird nach eintägigem Kochen unter Rückfluß in Hexan das ausgefallene 3.4 abgefrittet, so treten in dessen NMR-Spektren die durch nukleophilen Angriff des Halogenids X am Bor-Zentrum erhaltenen Verbindungen 3.4a bzw. 3.4b zu jeweils ca. 10 rel. Prozenten auf. Bei den schwächeren Nukleophilen Bromid und Iodid wird dies nicht beobachtet.

Durch Organoborierung entsteht ein Organyl(halogen)aminoboran, das sich durch nukleophilen Angriff des tmp-Ringes an diesem Lewis-sauren Zentrum zum Bor-Kation unter Austritt von Halogenid stabilisiert.

Tabelle 3.6: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der "Vierring-Kationen" (in ppm); Halbhöhenbreiten
() in Hz; LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = CDCl_3

		$\delta^{11}\text{B}$						$\delta^1\text{H}$			
		LM		H3	H2,4	H6,7	CMe_3	LM			
R = Et	X = Cl	3.4	49.8 (350)	2	1.69	1.55	1.47	1.43	2		
R = Et	X = Br	3.5	49.3 (454)	2	1.65	1.68	1.31	1.26	2		
R = Et	X = I	3.7	50.2 (365)	2	1.83	1.47	1.42	2			

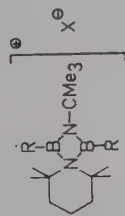
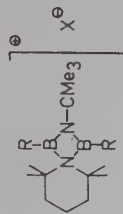


Tabelle 3.7: ^{13}C -NMR-Daten der "Vierring-Kationen" (in ppm); LM: 1 = CDCl_3

		$\delta^{13}\text{C}$							
		C1,5	CMe_3	C2,4	C6,7	CMe_3	C3		
R = Et	X = Cl	3.4	62.2	54.9	36.3	30.6	27.6	16.0	1
R = Et	X = Br	3.5	61.7	54.1	35.6	30.3	30.2	15.7	1
R = Et	X = I	3.7	62.1	54.5	36.1	30.7	30.6	16.0	1



3.4.2.1 NMR-Spektren

3.4.2.1.1 ^{11}B -NMR-Spektren

Die ^{11}B -NMR-Spektren der Verbindungen 3.4a, 3.4b liegen in den für analoge Substitutionsmuster erwarteten Bereichen wie in Kap. 2.2 (vgl. Tab. 3.2, 6.1; Tab 3.4).

Bei den Verbindungen 3.4, 3.5 und 3.7 fällt die Tieffeld-Verschiebung für ein Bis(amino)organoboran auf. Die Verschiebungen im Bereich von 49.8 bis 50.2 ppm und das Lösungsverhalten (unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, mäßig löslich in Chloroform) legen die ionische Struktur nahe. Die Halbhöhenbreiten der Signale von 3.4, 3.5 und 3.7 betragen beachtliche 350 bis 454 Hz; ähnliches gilt für die B-Methylderivate¹⁾. Anscheinend nimmt die Dipol-Dipol-Relaxation durch die Ladungstrennung zu, was in einer Linienverbreiterung der ^{11}B -NMR-Signale seinen Ausdruck findet⁴⁸⁾ (Tab. 3.6).

3.4.2.1.2 ^1H -NMR-Spektren

In Übereinstimmung mit der C_{2v} -Symmetrie für 3.4, 3.5 und 3.7 bestehen ihre ^1H -NMR-Spektren aus wenigen Linien. Es wird ein scharfes Signal für die Wasserstoffe H6,7 und die tert-Butylgruppe beobachtet. Ihre Verschiebungen unterscheiden sich trotz der positiven Ladung kaum von denen der ladungsneutralen Verbindungen 2.1 - 2.12 (Tab. 3.6).

3.4.2.1.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Erst in den ^{13}C -NMR-Spektren von 3.4, 3.5 und 3.7 wirkt sich in den Signalen von C1,5, die wie die Bor-Atome an den Ammonium-Stickstoff gebunden sind, die positive Ladung aus. Die Kerne C1,5 sind nämlich in Vergleich mit denen in tmpH um ca. 13 ppm schlechter abgeschirmt. Im Verhältnis zu den ebenfalls ein Ammonium-Stickstoff-Atom tragenden Verbindungen 3.6, 3.11 und 3.12, die aber nach außen hin ungeladen vorliegen, wird eine Tieffeld-Verschiebung von minimalst 5 ppm gefunden.

Bedingt durch die hohe Symmetrie der Moleküle wird wieder nur ein Signal für jede unterschiedliche Kohlenstoff-Gruppierung gefunden, die alle im Rahmen der bisher diskutierten Verschiebungen liegen. Das bedeutet, daß der induktive Ladungsabzug durch den Ammonium-Stickstoff nur über die α -Bindung voll abgegeben wird, während die β -ständigen Kohlenstoffe, wie C2,4, C6,7 und BR, wenig davon spüren (Tab. 3.7).

3.5 Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ mit Diorganyl(amino)boranen

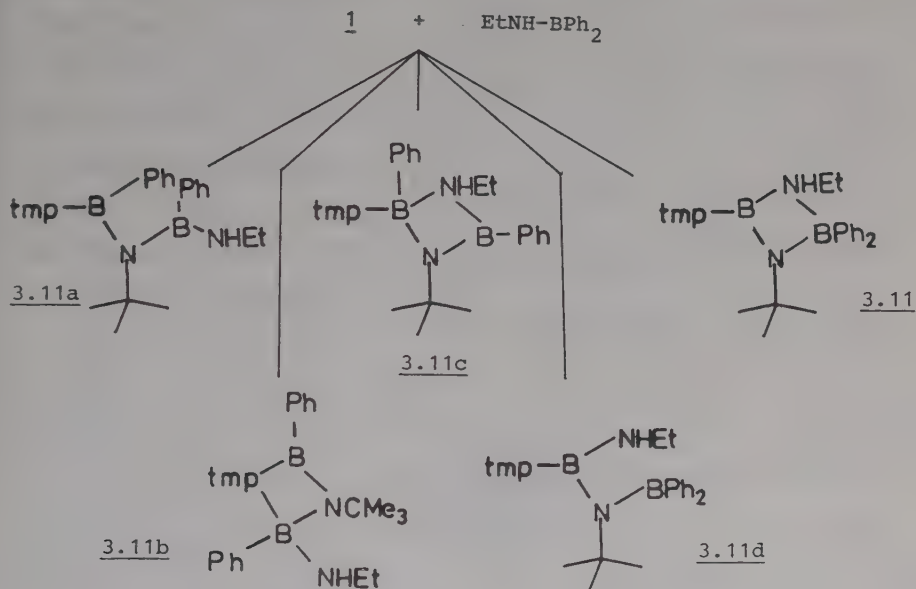
Diorganyl(amino)borane sind durch eine ausgeprägte $\text{BN}-\text{p}_{\pi}\text{p}_{\pi}$ -Rückbindung charakterisiert⁷⁴⁾⁷⁵⁾. Die freie Rotation um die BN -Bindung ist daher erheblich eingeschränkt; die Aktivierungsenthalpien für diese Rotationsbarriere entspricht einem hohen Doppelbindungsanteil⁷⁵⁾. Aminoborane sind daher als Alkenisostere zu betrachten. Nach U. Wietelmann²⁰⁾ werden $[2 + 2]$ -Cycloadditionen von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ mit Olefinen entscheidend von den Alkensubstituenten beeinflusst. Elektronenreiche Olefine konnten nicht mit 1 zur Reaktion gebracht werden, während das elektronenarme Tetracyanäthylen innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur zum Cycloaddukt abreagierte. Dies legt nahe, daß die Aminoiminoborane als elektronenreiche Systeme zu betrachten sind.

Für die Umsetzungen mit 1 wurden $\text{Et}_2\text{N}-\text{BMe}_2$, $\text{Et}_2\text{N}-\text{BPh}_2$, $\text{EtHN}-\text{BPh}_2$ und 9-Diethylamino-9-borafluoren gewählt.

$\text{Me}_2\text{B}-\text{NEt}_2$ und 1 reagieren in Hexan in mehreren Wochen bei Raumtemperatur nur unter Dimerisierung des Iminoborans zum 1.3.2.4-Diazadiboretidin 2 (durch die Anwesenheit des Aminoborans wird die Dimerisierung von 1 zu 2, im Verhältnis zu reinem 1, verlangsamt (siehe Kap. 8)). Ebenso wenig erfolgt eine Umsetzung von 1 mit $\text{Ph}_2\text{B}-\text{NEt}_2$, und zwar auch nicht in siedendem Hexan; wiederum wird nur eine Dimerisierung von 1 zu 2 beobachtet.

Bei der Umsetzung von Ethylaminodiphenylboran mit 1 fällt nach mehrstündigem Kochen in Hexan ein farbloser Niederschlag an, der sich jedoch nicht als 2 erwies, denn seine massenspektroskopisch

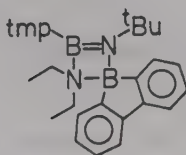
bestimmte Molekülmasse von 431 (ber. 431.29) belegt ein 1:1-Addukt von Ethylaminodiphenylboran an das Iminoboran 1. Für dieses Addukt sind fünf verschiedene Strukturen (Schema 3.1) denkbar.



Schema 3.1

In Analogie zu den in Kap. 3.4.1 beschriebenen Reaktionen kann eine Organoborierung zu 3.11a führen; das Organoborierungsprodukt könnte sich intramolekular zu 3.11b oder 3.11c stabilisieren. Die Aminoborierung von 1 führt zu 3.11d, das sich zum Ring 3.11 schließen könnte.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist zwei Signale bei 26.6 und 2.2 ppm auf und schließt damit 3.11a und 3.11d, die jeweils zwei dreifachkoordinierte Bor-Atome enthalten, aus. Durch das ^1H -NMR-Spektrum, daß für die tmp-ständigen Methylgruppen ein einziges Signal bei 1.13 ppm zeigt, verliert 3.11b seine Berechtigung, da, wie in Kap. 3.4.1 gezeigt, ein solches Hochfeld-Signal nicht vereinbar ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind im Bereich der Phenylgruppen nur vier Signale zu finden, was für 3.11 spricht. Somit sprechen alle NMR-Daten für die Konstitution 3.11, die durch Röntgenstrukturuntersuchung zweifelsfrei geklärt werden konnte (s. w. u.). Die Umsetzung von 9-Diethylamino-9-borafluoren mit 1 führt in 24 h zu dem in Hexan schwerlöslichen farblosen Cycloaddukt 3.12.



3.12

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten dieser vier Aminoborane gegenüber dem Aminoiminoboran 1 läßt sich mit den elektronischen und sterischen Gegebenheiten in den untersuchten Aminoboranen erklären⁷⁴⁾.

Konzertierte $[2 + 2]$ -Cycloadditionen sind für reine Kohlenstoffsysteme nach Maßgabe der Woodward-Hoffmann-Regeln⁹¹⁾ thermisch verboten und photochemisch erlaubt. Dieses Konzept läßt sich jedoch nicht auf Cycloadditionen mit Heteroelement-Mehrfachbindungen übertragen. Störungstheoretische Berechnungen zeigen, daß bei den zu den Alkenen isosteren Aminoboranen keine konzertierten $[2 + 2]$ -Cycloadditionen ablaufen können¹⁸¹⁾. Weiterhin gilt es nur für konzertierte (synchrone Bindungsbildung und -lösung) electrocyclische Vorgänge, während für die Borchemie mehrstufige Reaktionsmechanismen, häufig mit Durchlaufen vierfach koordinierter Zwischenstufen, charakteristisch sind²⁰⁾.

Auf die Umsetzungen von 1 mit den Aminoboranen übertragen, bedeutet dies, daß das Nukleophil Iminoboran an dem elektrophilen Zentrum im Aminoboran angreift. Da die Rotation um die BN-Bindung in $\text{Et}_2\text{N-BPh}_2$ als auch in $\text{Et}_2\text{N-BMe}_2$ eine hohe Aktivierungsenergie benötigt^{74) 75)} und ihre Bor-Atome gemäß $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum gut elektronisch abgesättigt sind²³⁾, erfordert auch der Angriff des schwachen Nukleophils 1 eine hohe E_{akt} . Diese ist ganz offensichtlich größer als die für die Dimerisierung des Iminoborans erforderliche Aktivierungsschwelle⁷⁶⁾.

Vom elektronischen Standpunkt aus gesehen, besteht zwischen dem EtHN-BPh_2 und $\text{Et}_2\text{N-BPh}_2$ kein wesentlicher Unterschied, jedoch ist ersteres sterisch weniger anspruchsvoll. Diese sterische Entlastung erlaubt den Angriff von 1 und ferner den Ringschluß zu 3.11.

Werden die beiden Phenylgruppen in $\text{Et}_2\text{N-BPh}_2$ zum planaren 9-Borafluorens substituenten verknüpft, so bewirkt dies einen schlech-

teren BN- π -Bindungsanteil, da sonst, wie theoretische Berechnungen belegen, ein Verlust an Aromatizität im 12 π -Elektronen-Gerüst resultiert⁶⁶⁾. Dies drückt sich in einer erhöhten Elektrophilie des 9-Diethylamino-9-borafluorens aus, so daß es mit 1 rasch zum Cycloaddukt 3.12 reagiert. Das Absorptionsverhalten von 3.12 bezüglich des sichtbaren Lichtes (hypsochrome Verschiebung vom schwachgelben Aminoborafluoren zum farblosen Produkt) bestätigt die Aufhebung der π -Elektronendelokalisation über das Bor (wie auch in 3.6).

3.5.1 NMR-Spektren

3.5.1.1 ^{11}B -NMR-Spektren

Die in den Verbindungen 3.11 und 3.12 gefundenen ^{11}B -NMR-Signale bei 26.6 bzw. 26.8 ppm liegen im normalen Bereich von Tris(amino)-boranen²³⁾. Die Signale bei 2.2 bzw. 4.0 ppm entsprechen R_2BN_2 -Einheiten (Vergleich: $(\text{Me}_2\text{B-NH}_2)_2$ 5.3 ppm²³⁾). Die Halbhöhenbreiten der Signale für die BN_3 -Gruppen sind in 3.11 und 3.12 im Vergleich zu acyclischen Tris(amino)boranen deutlich größer (zum Vergleich: $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ 125 Hz²³⁾), während diejenigen der vierfachkoordinierten Bor-Atome, die aromatische Reste tragen, unverhältnismäßig scharfe Signale liefern (Tab. 3.8).

3.5.1.2 ^1H -NMR-Spektren

Die in den Protonenresonanzspektren bei 1.13 bzw. 1.16 ppm erkennbaren scharfen Signale für H_{6,7} in 3.11 bzw. 3.12 belegen auch

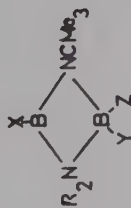
durch ihre Hochfeld-Lage (relativ zu 2.1 - 2.12) ihre exocyclische Stellung. Das in den theoretischen Berechnungen gezeigte unterschiedliche Akzeptorverhalten einer $\text{Ph}_2\text{B-}$ bzw. 9-Borafluoren-Einheit⁶⁶⁾ findet in den $\delta^1\text{H}$ -Werten der tert-Butylgruppe in 3.12 bzw. 3.11 bei 1.25 ppm bzw. bei 1.45 ppm eine experimentelle Bestätigung (Tab. 3.8).

3.5.1.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Für borständige Kohlenstoff-Atome wird häufig aufgrund der Kopplung mit dem rasch relaxierenden Quadrupolkern des Bor-Atoms eine Signalverbreiterung, die die Erkennung erschwert, beobachtet. Ihr Ausmaß ist der Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ und der Relaxationszeit $T_1(^{11}\text{B}) = T_Q(^{11}\text{B})$ des Bor-Atoms, die sich aus der Linienbreite des ^{11}B -NMR-Signals ermitteln läßt, proportional⁷⁷⁾. Das Auffinden aller ^{13}C -NMR-Signale, auch der Bor-gebundenen, in 3.11 und 3.12 fordert somit aufgrund der Halbhöhenbreiten im ^{11}B -NMR-Spektrum kleinere Werte für die Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$. Dies geht auf den sp^3 -Charakter des Bors in 3.11 bzw. 3.12 zurück, da Kopplungen über s-Elektronen weitergegeben werden.

Daß der exocyclische tmp-Rest keine $\text{BN-}\pi$ -Bindung mit einem Bor-Atom eingeht, wird durch Hochfeldsignale des Tetramethylpiperidino-Restes bestätigt (vgl. mit 2.1 - 2.12). Vor allem die ^{13}C -Resonanzlage der Kohlenstoffe C1,5 ist hier ein wichtiger Indikator ($\delta^{13}\text{C} = 40.2$ in 3.11; Tab. 3.9).

Tabelle 3.9: ^{13}C -NMR-Daten cyclischer Diorganoboran-Addukte an 1 (in ppm); LM: 1 = C_6D_6 ;
2 = CDCl_3



$\text{R}_2\text{N} = \text{tmp}$

$\text{X} = \text{Br}$ $\text{B(Y)Z} =$

$\text{R}_2\text{N} = \text{N(H)Et}$

$\text{X} = \text{tmp}$ $\text{Y} = \text{Z} = \text{Ph}$

$\text{R}_2\text{N} = \text{NEt}_2$

$\text{X} = \text{tmp}$ $\text{B(Y)Z} =$

$\text{R}_2\text{N} = \text{NMe}_2$

$\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$ $\text{Z} = \text{tmp}$

	C1,5	<u>CMe₃</u>	C2,4	C6,7	<u>CMe₃</u>	C3	LM
	<u>3.6</u>	57.5	36.8	29.7 31.2	32.4	17.2	1
	<u>3.11</u>	40.2	33.8	31.31.6	32.8	15.2	1
	<u>3.12</u>	51.4	39.6	31.1 34.4	33.1	18.7	1
	<u>6.10b</u>	51.1	38.8	32.0 33.2	30.7	17.9	2

3.5.2 IR-Spektren

Im IR-Spektrum von 3.11 ist bei 3300 cm^{-1} eine schwache Absorption für die NH-Valenzschwingung zu erkennen. Die Ausbildung des sp^3 -Hybrides am Stickstoff in 3.11 führt in dieser Verbindung zu einer Erniedrigung der Wellenzahlen für νNH gegenüber den sp^2 -hybridisierten Aminoboranen, analog zur Verschiebung der νCH in Alkenen und Aromaten im Vergleich zu Alkanen⁷⁹⁾. Die asymmetrische BN-Valenzschwingung wird einer Bande bei 1485 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}^{10}\text{BN}$: 1510 cm^{-1}) zugeordnet. Für 3.12 liegt sie bei 1505 cm^{-1} . Sie entsprechen damit hochsubstituierten Tris(monoalkylamino)boranen⁷⁸⁾ und legen somit starke BN-Bindungen nahe. Dies bestätigt auch die Röntgenstrukturanalyse von 3.11 (s. w. u.).

3.5.3 Massenspektren

Im Massenspektrum von Verbindung 3.11 wird durch einen intensitätstarken Molekülpeak dessen Stabilität belegt. Wie in vielen Addukten von 1 mit Boranen (Kap. 2 und 3) wird im zweitschwersten Fragment die α -Eliminierung einer tmp-ständigen Methylgruppe beobachtet. Der Basispeak von 3.11 ist das $(\text{M} - \text{Ph})^{\cdot+}$ -Fragment, eine weitere Bestätigung der Stabilität der ionischen Vierringe (Kap. 3.4). Die exocyclische Stellung des tmp-Ringes und dessen geringer π -Bindungsanteil zum Bor-Atom erlaubt die bevorzugte Abspaltung dieses Aminoliganden (75 rel. Prozent).

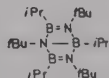
3.5.4 Röntgenstrukturanalyse von 3.11

Um Informationen über die genaue Topologie der untersuchten Cycloaddukte zu erhalten, wurde 3.11 röntgenographisch untersucht.

Die Verbindung kristallisiert aus Hexan monoklin in farblosen Quadern. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle, als Raumgruppe wurde $P2_1/c$ ermittelt. Neben eindeutiger Bestätigung des aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Strukturvorschlages für 3.11 zeigt die Kristallstrukturanalyse ein planares viergliedriges Ringsystem, der ermittelte Dachwinkel liegt bei 1.7 Grad. In dieser Konformation wird maximale Distanz zwischen den ringständigen Substituenten erreicht.

Das Bor-Atom B1 ist nahezu planar von Substituenten umgeben, wie seine Winkelsumme von 359.8° zeigt. Gleiches gilt für das Stickstoff-Atom N2 mit einer Winkelsumme von 359.5° . Diese Koplanarität der drei von jedem dreifach koordinierten Ringatom ausgehenden σ -Bindungen erfüllt die geometrischen Voraussetzungen für eine gute BN- π -Wechselwirkung (Abweichung der N4B1N1-Ebene zur B2N2C1-Ebene beträgt 12.8°).

Diese spiegelt sich in dem äußerst kurzen B1N2-Abstand mit $137.1(4)$ pm wider, der neben den im Dewarborazin 3D bzw. in 5.5 ermittelten



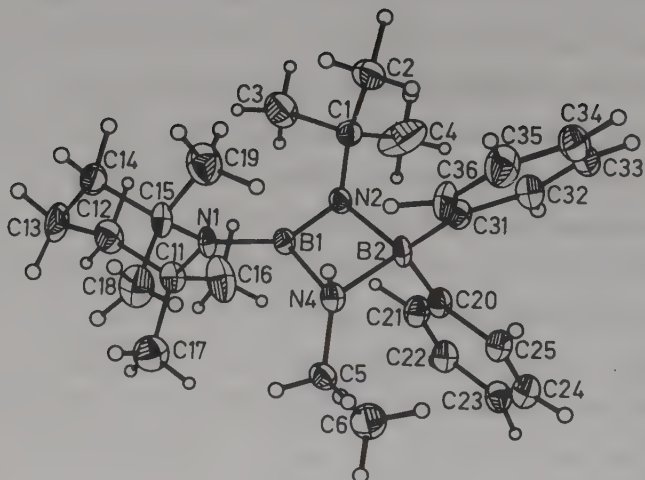


Abb. 3.1: ORTEP-Plot von 3.11

Bindungslängen von $136.4^{80)}$ bzw. $134.0 \text{ pm}^{1)}$, zu den kürzesten, in der Literatur zitierten BN-Abständen von Aminoboranen⁸¹⁾⁸²⁾ zählt. Dieser BN-Bindungsabstand entspricht einer BN-Doppelbindung. Diese Interpretation wird durch die nahezu ideale Koplanarität der $B2C1N2-B1N1N4$ -Ebenen unterstützt.

Der Abstand $B2N2$ bzw. $B1N4$ mit 160.3 bzw. 160.7 pm ist länger als in 1.3.2.4-Diazadiboretidin-Derivaten⁸³⁾. Die lange $B1N4$ -Bindung geht einerseits auf eine $B(sp^2)N(sp^3)$ -Bindung zurück, drückt aber auch die sterische Wechselwirkung des dreifachkoordinierten Bor-Atoms mit dem Ammonium-Stickstoff aus. Ein zu 3.11 analoger Fall wird im $[2 + 2]$ -Cycloaddukt von Tetracyanethylen an 1 gefunden.

Die Bindung des Bor-Atoms zur $C(CN)_2$ -Einheit mit 171.4 pm²⁰⁾ stellt das isoelektronische Pendant zur B1N4-Bindung dar und zeigt um ca. 20 pm Bindungsverlängerung bezüglich normaler BC-Abstände⁸⁴⁾.

Die verbleibende Ringbindung B2N4 zeigt mit 167.7 pm eine in den Amin-Boranen $R_3N \cdot BX_3$ vorkommende normale Bindungslänge⁸⁵⁾⁸⁶⁾. Für die Winkelsummen um B2 bzw. N4 werden, bedingt durch die geometrische Verzerrung zum viergliedrigen Ring, 652.7° bzw. 647.0° ermittelt.

Die C_2N -Ebene der tmp-Gruppe ist um 79.2° zur Vierring-Ebene verdrillt. Eine BN- π -Bindung kann sich somit, wie auch aus den NMR-Daten gefolgert, nicht ausbilden.

3.11 repräsentiert somit die Zwischenstufe der Aminoborierung des Iminoborans 1. Die in Kap. 3.4.1 angeführten Argumente über Wanderungstendenzen als auch über den Ablauf der Insertionsreaktionen des Iminoborans 1 in BX-Bindungen finden somit eine experimentelle Stütze.

Tabelle 3.10: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) in 3.11, die Bezeichnung der Atome erfolgt wie im ORTEP-Plot (Abb. 3.1)

N1-B1	144.3(5)	N2-B2	160.3(6)	N1-C11	149.3(6)
N2-C1	148.2(6)	N1-C15	150.3(5)	B2-N4	167.7(5)
B1-N2	137.1(5)	B2-C20	160.6(7)	B1-N4	160.7(7)
B2-C31	161.9(7)	N4-C5	145.0(6)	C1-C2	152.3(8)
N4-Hn4	90.5(44)				

Tabelle 3.11: Ausgewählte Bindungswinkel (in Grad) in 3.11, die Bezeichnung der Atome erfolgt wie im ORTEP-Plot (Abb. 3.1)

B1-N1-C11	122.1 (3)	B1-N1-C15	118.0 (4)
C11-N1-C15	118.3 (3)	N1-B1-N2	139.8 (5)
N1-B1-N4	124.6 (4)	N2-B1-N4	95.4 (3)
B1-N2-B2	95.2 (3)	B1-N2-C1	135.9 (4)
B2-N2-C1	128.4 (3)	N2-B2-N4	84.6 (3)
N2-B2-C20	117.2 (4)	N4-B2-C20	108.2 (4)
N2-B2-C31	115.8 (4)	N4-B2-C31	112.5 (4)
C20-B2-C31	114.4 (3)	B1-N4-B2	84.2 (3)
B1-N4-C5	123.1 (4)	B2-N4-C5	124.4 (3)
B1-N4-Hn4	93.5 (31)	B2-N4-Hn4	98.5 (24)

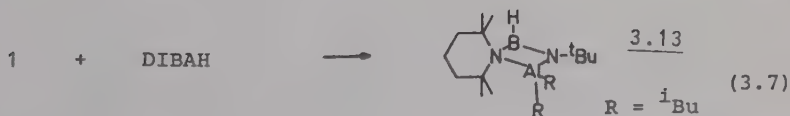
3.6 Umsetzungen von $\text{tmpB}\equiv\text{NCMe}_3$, 1, mit Diorganylaluminium- und Diorganylgalliumverbindungen

3.6.1 Vorbemerkungen

Nachdem bei den Umsetzungen von 1 mit Diorganylbore-Verbindungen im Falle der Borane bzw. cyclischer R_2BX -Verbindungen selektiv nur die Wanderung des Wasserstoffs bzw. der Gruppierung X gefunden wurde, während bei Umsetzungen mit acyclischen R_2BX -Verbindungen die Reste R und X transferiert wurden, interessierte die Frage, welches Reaktionsverhalten bei den Umsetzungen des Aminoiminoborans 1 mit R_2EX (E = Al, Ga) beobachtet wird.

3.6.2 Umsetzung mit DIBAH

Als Repräsentant hydridischer Diorganylaluminium-Verbindungen wurde das in der organischen Synthese weit verbreitete Reduktionsmittel Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) gewählt. Bei der innerhalb von 24 h Rühren bei Zimmertemperatur ablaufenden Reaktion von 1 mit DIBAH wird im ^1H -gekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum durch ein Dublett-Signal die Hydridübertragung nach (3.7) zu 3.13 angezeigt.



Es wird keine Konkurrenzreaktion unter Organylgruppen-Transfer, die bei Triorganylaluminium-Verbindungen erfolgt, beobachtet (vgl. Kap. 2.3). Dieses Verhalten entspricht der Addition von DIBAH an orga-

nische Mehrfachbindungssysteme⁸⁷⁾.

Neben den bereits in Kap. 3.4.2 beschriebenen Wanderungstendenzen wird dieses Ergebnis auch in theoretischen Berechnungen vorhergesagt¹⁹⁾.

3.6.3 Umsetzungen mit Diorganylaluminium- und Diorganylgalliummethoxiden

Ferner wurden Et_2AlOMe , Me_2GaOMe und Et_2GaOMe in ihrem Verhalten gegenüber 1 untersucht. Diese Diorganylmethylmethoxide liegen in Lösung bei Raumtemperatur als Cyclotrimere in Sesselform als stabilster Konformation vor⁸⁸⁾. Wie bei den Hydroborierungsreaktionen von 1 mit Tetraorganyldiboranen (Kap. 3.3) muß auch für die hier beschriebenen Umsetzungen mit dem Iminoboran 1 eine Monomerisierung der Trimeren erfolgen. Je geringer die Gleichgewichtskonzentration an monomerem Dialkylmetallmethoxid ist, desto langsamer sollte eine Reaktion mit 1 stattfinden. Die beobachtete Reaktionsdauer für vollständiges abreagieren von 1 können Tab. 3.12 entnommen werden.

Tabelle 3.12: Reaktionsdauer für vollständige Umsetzungen mit 1

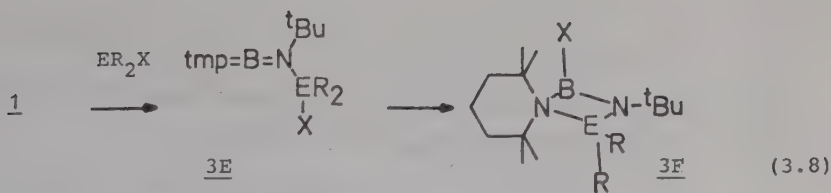
	$(\text{Me}_2\text{AlOMe})_3^{\text{a)}$	$(\text{Et}_2\text{AlOMe})_3$	$(\text{Me}_2\text{GaOMe})_3$	$(\text{Et}_2\text{GaOMe})_3$
Rkt.-				
dauer (d)		~9	~1	~1
$\nu(\text{MO}_2)^{\text{b)}$	687 ⁸⁸⁾	656 ⁸⁹⁾	560 ⁸⁹⁾	512 ⁸⁹⁾
$\delta^1\text{H-NMR}^{\text{c)}$	0.76 ⁸⁹⁾	0.33 ⁸⁹⁾	0.36 ⁸⁹⁾	-0.36 ⁸⁹⁾

a) Me_2AlOMe wurde mit 1 nicht umgesetzt, seine Daten dienen nur dem Vergleich mit Me_2GaOMe b) cm^{-1} c) Verschiebung der MCH_2 - bzw. MCH_3 -Gruppierung in ppm

Die besonders langsame Reaktion mit trimerem Diethylaluminiummethoxid kann durch die große Stabilität der AlO-Bindung im Trimeren zurückgeführt werden. Sie ist, wie νAlO_2 bei 656 cm^{-1} für $(\text{Et}_2\text{AlOMe})_3$ zeigt, wesentlich stärker als die GaO-Bindung, da νGaO_2 um mehr als 140 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Analoges gilt für die Dimethylmetallmethoxide.

Sowohl der pK_s -Wert der Aquo-Komplexe $\text{E}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ als auch die Stabilität von Donor-Akzeptor-Komplexen $\text{X}_3\text{E} \cdot \text{D}$ mit weichen Donoren D zeigen, daß Ga^{3+} bzw. GaX_3 stärker acid sind als Al^{3+} bzw. AlX_3 . Damit ist zu erwarten, daß 1 auch mit Organylgallium-Verbindungen R_2GaX stabilere 1:1-Addukte als mit R_2AlX liefert.

Die Reaktion von 1 mit R_2EOMe führt jedoch in keinem Fall zu einem nachweisbaren Addukt 3E, sondern nach (3.8) sofort zur Insertion in die E-O-Bindung. Es entstehen ausschließlich die Verbindungen 3F.



M = Al Al Ga Ga Ga

R = ⁱBu Et Me Et Et

R' = ⁱBu Et Me Et Cl

X = H OMe OMe OMe Et

3.13 3.14 3.15 3.16 3.17

Deren Struktur ist sowohl NMR-spektroskopisch (siehe Kap. 3.6.3.2 - 3.6.3.5) als auch die für ein R_2EN_2 -Strukturelement charakteristische IR-Bande (Kap. 3.6.3.6) gesichert.

Diethylgalliumchlorid reagiert mit 1 in 24 h zu 3.17. Es ist charakterisiert durch ein ^{11}B -NMR-Signal bei 37.9 ppm, typisch für ein N_2BR -Strukturelement (siehe Kap. 2 und Ref. 23). Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten Signale für zwei magnetisch verschiedene Ethyl-Gruppen sowie vier Signale für C6,7, zwei Signale für C1,5 und zwei für C2,4 der tmp-Gruppe auf (Tab. 3.14). Im ^1H -NMR-Spektrum dominieren zwei Signale für die Methylwasserstoffe H6,7. Des weiteren wird im IR-Spektrum keine der C_2MN_2 -Einheit charakteristische Bande gefunden 43). Im Massenspektrum von 3.17 fällt das $(M - Cl)^+$ -Fragment intensitätsstark auf, ein Fragment, das bei Vorliegen einer BCl -Gruppe meist in nur geringer Intensität auftritt. Aus diesen spektroskopischen Daten folgt, daß eine Organylgruppe auf das Iminoboran 1 übertragen wurde (Gl. 3.8).

3.6.3.1 NMR-Spektren

Wie schon in Kap. 2.3 erläutert, ließ sich auch in den Verbindungen 3.15 - 3.17 kein ^{71}Ga -NMR-Signal registrieren.

3.6.3.2 ^{11}B -NMR-Spektren

Das ^{11}B -NMR-Signal von 3.13 bei 33.5 ppm ist im Verhältnis zu sterisch weniger anspruchsvollen Bis(amino)boranen²³⁾ deutlich tieffeldverschoben. Wie ein Vergleich mit den ^{11}B -NMR-Verschiebungen der Verbindungen 3.1 - 3.3 zeigt, liegt das Signal von 3.13 um ca.

2 ppm zu höherem Feld verschoben, was sich mit den in Kap. 2.3 beschriebenen Ergebnissen deckt. Die ^{11}B -Kerne der Bis(amino)methoxyborane 3.14 - 3.16 ($\delta^{11}\text{B}$: 22.0 bis 25.8 ppm) sind verglichen mit analogen Verbindungen, die kleinere Organylgruppen tragen, schlechter abgeschirmt²³⁾. Dies führen wir auf schwächere BN- π -Bindungen zurück (vgl. auch Kap. 5.4).

3.6.3.3 ^1H -NMR-Spektren

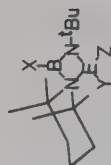
Das Vorliegen cyclischer Addukte für 3.13 - 3.17 und die daraus resultierende Beanspruchung des freien Elektronenpaares des tmp-Stickstoffs belegt die Hochfeldverschiebung der tert-Butyl-Protonen ($\delta^1\text{H}$: 1.23 - 1.29 ppm) relativ zu tert-Butylamin ($\delta^1\text{H}$: 1.33 ppm). Wie bei den Spiroonananen 2.6 - 2.12, die durch Umsetzungen mit Metalltriorganylen entstehen, werden zwar zwei Signale für die Atome H_{6,7} beobachtet; deren Signale liegen aber sehr nahe beieinander.

3.6.3.4 ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren legen die C_s -Punktgruppe für die Verbindungen 3.13 - 3.16 nahe, da mit Ausnahme von zwei Signalen für C_{6,7} für jede sonstige Kohlenstoff-Gruppierung nur ein Signal auftritt. Die Signale der tmp-ständigen Methylgruppen C_{6,7} sind breit, alle übrigen scharf.

Im Gegensatz dazu sind im Spektrum von 3.17 zwei verschiedene Ethylgruppen erkennbar (15.2, br., BCH_2CH_3 ; 10.2, BCH_2CH_3 ; 11.2, br., GaCH_2CH_3 ; 11.3, GaCH_2CH_3). Neben den vier Resonanzen für C_{6,7}, zwei für C_{1,5} bzw. C_{2,4} wird dadurch der Strukturvorschlag für 3.17, der kein Symmetrieelement in dieser Verbindung zuläßt, erhärtet.

Tabelle 3.13: ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Addukte von Diorganoaluminium(-gallium)-Verbindungen an 1 (in ppm); Halbhöhenbreiten () in Hz; LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = CDCl_3

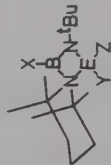


		$\delta^1\text{H}$						
		$\delta^{11}\text{B}$	LM	H3	H2,4	H6,7	CMe_3	LM
E = Al	X = H Y = Z = $t\text{Bu}$	<u>3.13</u>						
		33.5 ^a	1	1.53	1.35	1.23 ^b	1.29	1
	X = OMe Y = Z = Et	<u>3.14</u>	2	1.58-1.68	1.29	1.37	1.23	2
	E = Ga							
X = OMe Y = Z = Me		<u>3.15</u>	1	1.38-2.00	1.23	1.34	1.25	1
	X = OMe Y = Z = Et	<u>3.16</u>	1	1.39	1.21	1.30	1.25	1
	X = Y = Et Z = Cl	<u>3.17</u>	1	1.59	1.04	1.48	1.29	1

a) $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H})$ b) breit

Tabelle 3.14: ^{13}C -NMR-Daten der Addukte von Diorganoaluminium(-gallium)-Verbindungen an 1

(in ppm); LM: 1 = C_6D_6



$\delta^{13}\text{C}$

		C1,5	CMe_3	C2,4	C6,7	CMe_3	C3	LM
E = Al								
X = OMe	Y = Z = Et	<u>3.14</u>	50.6	38.6	32.0	30.5	19.1	1
X = H	Y = Z = $i\text{Bu}$	<u>3.13</u>	55.5	37.4	26.7	29.2	17.0	1
E = Ga								
X = OMe	Y = Z = Me	<u>3.15</u>	55.2	37.1	29.6	32.3	17.5	1
X = OMe	Y = Z = Et	<u>3.16</u>	55.0	37.2	30.2	31.5	17.5	1
X = Y = Et	Z = Cl	<u>3.17</u>	a)	b)	c)		16.8	1
			51.8				33.4	
			49.7				34.9	
			49.2				35.0	

a) zwei Signale: 55.6, 56.8 b) zwei Signale: 36.2, 37.0 c) vier Signale: 30.1, 30.7,

32.1, 32.8

1
6
5
1

3.6.3.5 ^{27}Al -NMR-Spektren

Das für Verbindung 3.13 gefundene ^{27}Al -NMR-Signal bei 109.5 ppm belegt die Koordinationszahl vier für Aluminium⁴²⁾. Seine große Linienbreite (~2000 Hz) spricht für eine unsymmetrische Umgebung, die eine rasche Kernquadrupolrelaxation erlaubt und damit zu erheblichen Linienbreiten führt. Für 3.14 wird ein im Vergleich mit 3.13 besser abgeschirmter Al-Kern ($\delta^{27}\text{Al}$: 58.7 ppm) gefunden.

3.6.3.6 IR-Spektren

Das Hydroaluminierungsprodukt 3.13 weist bei 2465 cm^{-1} eine Absorption für die terminale ^{11}BH -Valenzschwingung auf (^{10}BH : 2505 cm^{-1}). Die BN-Valenzbande liegt bei 1460 cm^{-1} , eine AlN-Bande bei 440 cm^{-1} ⁴³⁾. In den IR-Spektren von 3.14 - 3.17 finden sich für die BN-Schwingungen ähnliche Wellenzahlen. In 3.14 wird ν_{BO} bei 1170 cm^{-1} angetroffen⁷⁸⁾, diese BO-Bindung ist damit schwächer als in $\text{BuOB}(\text{Net}_2)_2$.

In 3.17 wird die $\nu_{\text{as}}\text{BN}_2$ -Valenzschwingung bei 1450 cm^{-1} gefunden. Die mit einer C_2GaN_2 -Struktur einhergehende typische starke IR-Absorption bei 520 cm^{-1} verwandter Verbindungen fehlt im IR-Spektrum.

3.6.3.7 Massenspektren

Das Massenspektrum von 3.15 (Me_2GaOMe -Addukt an 1) zeigt ebenfalls die in Kap. 2.3.5 diskutierte Methylgruppen-Abspaltung aus der Me_2GaN_2 -Gruppierung in hoher Intensität. Dieses entstehende Kation fragmentiert unter Bildung von $(\text{MeGa}=\text{NCMe}_3)^{+\cdot}$ zu 15 rel. Prozent bzw.

von tmpGaMe^{*+} zu 35 rel. Prozent. Somit wird durch letzteres Bruchstück auch im Massenspektrum ein Beweis für den cyclischen Strukturvorschlag von 3.15 geliefert. Daneben spaltet das Molekül 3.15 aber auch die am Bor-sitzende Methoxygruppe ab.

Die bedeutendste Fragmentierung im Et_2GaCl -Addukt an 1 (3.17) ist der Verlust eines Chlorid-Ions. Dies ist nur möglich, wenn das Halogenid am Gallium sitzt. Würde das Chlor bei der Umsetzung mit 1 an das Bor-Atom wandern, könnte nur schwerlich im Massenspektrum Chlorid-Abspaltung gefunden werden, da sonst ein zweifachkoordiniertes, in einer cyclischen Struktur sitzendes Bor-Atom anfiel.

4. Umsetzung von (tert-Butylimino) (2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran, $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, mit Monoorganylboranen

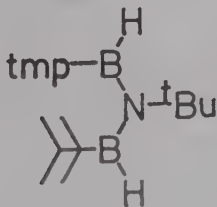
4.1 Einleitung

Der Übergang von den Diorganylhalogenboranen zu den Organyldihalogenboranen führt zu einer Stabilisierung der besetzten Molekülorbitale und damit zu einer Erhöhung der Ionisierungsenergien. So zeigt Chlor(dimethyl)boran bzw. Dichlor(methyl)boran eine erste vertikale Ionisierungsenergie von 10.78 bzw. 11.51 eV¹³³⁾. Die damit parallel laufende Zunahme der Dipolmomente (0.86 bzw. 1.45 D¹⁴⁴⁾) und der π -Ionisierungsenergien (12.05 bzw. 12.92 eV¹³³⁾) weisen Organyldihalogenborane als stärkere Lewis-Säuren als die Diorganylhalogenborane aus. Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Hochfeld-Verschiebung von Methylbordichlorid (60 ppm) gegenüber Dimethylborchlorid (78.5 ppm²³⁾) wird durch den überwiegenden Beitrag des paramagnetischen Terms¹⁴⁵⁾ zur chemischen Verschiebung einleuchtend. Einer im Vergleich mit Me_2BCl erhöhten Elektronendichte (um 0.089 Elektronen) in MeBCl_2 steht aber ein vermehrter Elektronendichteabzug von 0.105 e über das σ -Bindungsgerüst in Richtung auf das Chlor-Atom und eine Tieffeld-Verschiebung des ^{35}Cl -NMR-Signales dieser Verbindung um 44 ppm gegenüber¹³²⁾, die den erhöhten elektrophilen Charakter der Organyldihalogenborane ausdrückt.

Inwieweit sich diese Betrachtung auf die Chemie des Aminoimino-borans 1 übertragen läßt, sollte durch Umsetzungen von 1 mit Monoorganyl-Derivaten überprüft werden.

4.2 Hydroborierung mit Thexylboran

Als sterisch anspruchsvollstes Organylboran wurde dem Iminoboran 1 das sym-Dithexyldiboran(6) als Reagens angeboten. Nach der IR-Bande für die BHB-Brückenschwingung bei 1565 cm^{-1} ¹⁴⁶⁾ liegt im Gegensatz zu den in Kap. 3.3 eingesetzten Organylboranen eine schwächere Hydrid-Brücke vor, so daß der Monomerisierungsschritt leichter vollziehbar wird. Dementsprechend war eine rasche Reaktion erwartet worden. Tatsächlich ist für die vollständige Umsetzung zu 4.1 eine lange Reaktionszeit erforderlich (8 d). Auch wenn eine rasche Monomerisierung des Organoborans erreicht wird, behindert eine erhebliche sterische Belastung die Ausbildung der für eine cis-Addition erforderlichen Orientierung, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit stark abnimmt. Trotz der langen Reaktionsdauer werden aber keine Anzeichen einer Dimerisierung des Iminoborans 1 zu 2 beobachtet. Von den beiden hydridischen Wasserstoffen des Thexylborans RBH_2 wird nur einer insertionsaktiv, während bei der Hydroborierung organischer Substrate beide BH-Bindungen genutzt werden können ^{147) 148)}. Die sterische Belastung in 4.1 vereitelt die Ausbildung des für Hydroborierungen formulierten 4-Zentren-Übergangszustands ^{149) 181)} und damit die Reaktion mit einem weiteren Molekül Iminoboran.



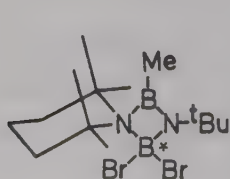
4.1

4.3 Umsetzungen mit Organyldihalogenboranen

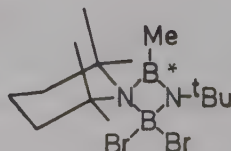
4.3.1 Umsetzungen mit Methylbordibromid

Die von S.Weber¹⁾ beschriebene Umsetzung von 1 mit Methylbordibromid liefert 4.2. Dieses Produkt kann entweder durch Wanderung der Methylgruppe oder durch doppelten Brom-Transfer aus MeBBr_2 entstehen. Eine Klärung des Reaktionsweges könnte durch die Umsetzung von 1 mit Methyl-10-bordibromid erfolgen, wobei entweder 4.2a oder 4.2b entstünden. Die ^{11}B - (bzw. ^{10}B)-NMR-Verfolgung zeigt mit $\delta^{11}\text{B} = 0.0$ und $\delta^{10}\text{B} = 38.1$, daß eine Methylgruppenwanderung auszuschließen ist. (Die scrambling-Rate ist kleiner als 10%.) Wird 4.2b in Hexan 3 h unter Rückfluß gehalten, so zeigen die $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ -NMR-Spektren jeweils zwei Signale im Verhältnis 1:1 bei 0.0 und 38.5 (bzw. -0.6 und 38.1 ppm). Höhere Temperatur führt also zum totalen Verlust der durch das ^{10}B -Isotop in das System eingebrachten Information.

Wird das Methyl-10-bordibromid als Dimethylsulfid-Komplex eingesetzt, so zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum der Umsetzung mit 1 nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur dieselben Signale wie bei der Thermolyse von 4.2b. Die Gegenwart von Me_2S bzw. $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BMeBr}_2$ begünstigt somit den Bor-Austausch.



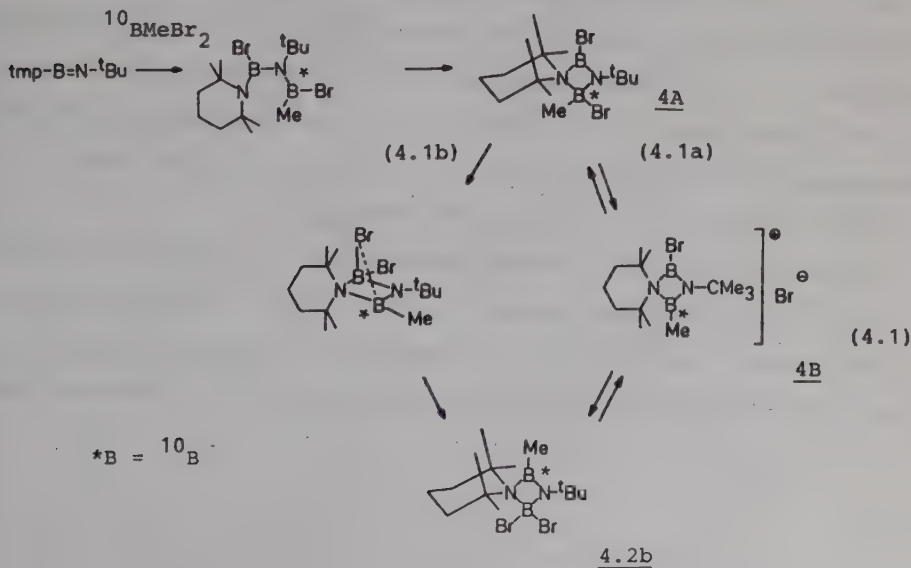
4.2a

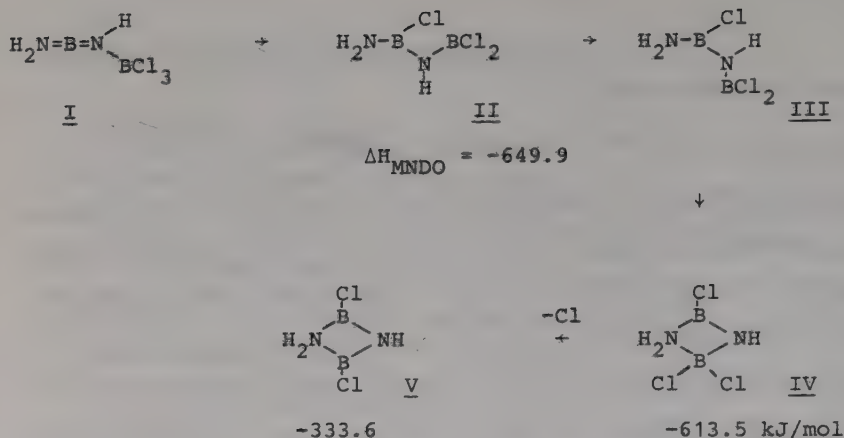


4.2b

4.3.2 Reaktionsmechanismus

Da Lewis-Säuren wie AlBr_3 mit 1 zum 1:1-Addukt am Iminostickstoff von 1 führen, ist anzunehmen, daß mit $^{10}\text{BMeBr}_2$ ein analoges Addukt im ersten Reaktionsschritt entsteht. Von diesem wird zunächst ein Brom-Atom auf das formale "Borenium-Bor-Atom" übertragen. Aufgrund der großen Lewis-Acidität der aus dieser Bromoborierung entstehenden Brom(methyl)aminobor-Einheit tritt eine Wechselwirkung mit der systeminhärenten Lewis-Base Tetramethylpiperidin zu 4A ein (4.1). Zu klären geht nun die Frage, ob die Bildung von 4.2b über einen dissoziativen Weg (4.1a) oder einen intramolekularen Weg (4.1b) stattfindet. Für (4.1a) spricht die leichte Bildung der Kationen des Typs 4B durch Einwirkung von Halogenid-Akzeptoren¹⁾, für Weg (4.1b) das dynamische Verhalten von $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BClNMe}_2)_2$ ²²⁰⁾. Da keine experimentelle Entscheidung möglich war, wurden MNDO-Berechnungen für das System $\text{H}_2\text{N}-\text{B}\equiv\text{NH}/\text{BCl}_3$ durchgeführt.



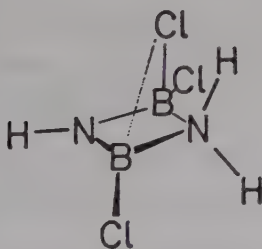


Schema 4.1

Durch die intramolekulare Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung von II → IV wird der Energieinhalt um 36.4 kJ/mol angehoben. Die dabei ermittelten intramolekularen Abstände der Chlor-Atome des vierfachkoordinierten Bor-Atoms zum dreifachkoordinierten in IV betragen 349.9 bzw. 350.2 pm bei BCl-Bindungslängen von 183.5 bzw. 183.7 pm. Die Abspaltung eines Chlorids unter Bildung des Kations V liefert bei Ausschluß von Kation-Anion-Wechselwirkungen eine Bildungsenthalpie von -333.6 kJ/mol. Diese energetisch ungünstige Bilanz wird durch Zulassung von Wechselwirkungen zwischen V und Cl^- auf -499.1 kJ/mol verbessert, d. h. somit liegt V/Cl^- um 114.4 kJ/mol über IV.

Wird das Anion Chlorid entlang einer Achse, die senkrecht zum viergliedrigen planaren Ring diesen im geometrischen Zentrum durchstößt, an das Kation V herangeführt, so werden durch die Berechnungen bei initialen BCl^- -Abständen, die bedeutend größer als die Summe der van-

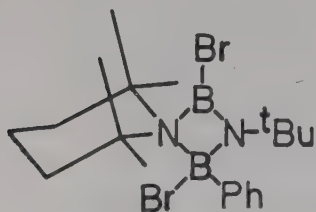
der-Waals-Radien für Bor (79 pm) und Chlor (180 pm⁴⁷⁾) sind (z. B. 318 pm), BCl-Abstände von 412 pm ermittelt. Wird das Chlorid näher an die Ringebene herangeführt (272 pm initialer BCl⁻-Abstand, also im Bereich der Summe der Radien von Bor und Chlor (259 pm), so entwickelt sich eine Bindungsbeziehung zu einem der beiden Bor-Atome unter Bildung des cyclischen Diborylamins IV. Die von diesem Prozeß des Umlappens des Chlor-Atoms von einem Bor-Atom zum Anderen über die BB-Achse des viergliedrigen Ringes maximal geforderte Aktivierungs-enthalpie von 114.4 kJ/mol läßt sich bei Raumtemperatur erreichen.



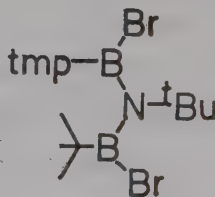
4.3.3 Umsetzungen von 1 mit sperrigeren Organyldihalogenboranen

Es ist vorstellbar, daß die Bromoborierung von 1 mit Organylbordibromiden über den Raumanpruch der Organylgruppe gesteuert werden kann. Daher wurden außer $^{10}\text{BMeBr}_2$ auch PhBBr_2 und Me_3CBBr_2 eingesetzt.

Bei der Umsetzung von 1 mit Phenylbordibromid entsteht 4.4, wie u. a. die ^{11}B -NMR-Signale bei 31.0 bzw. 8.5 ppm belegen. Im Gegensatz zur Reaktion von 1 mit MeBBr_2 unterbleibt somit die zweite Bromwanderung. Die Umsetzung von tert-Butyldibromboran mit 1 führt zum Bromoborierungsprodukt 4.5. ^{11}B -NMR-Signale bei 26.0 und 38.7 ppm belegen eindeutig, daß nur dreibindiges Bor²³⁾ vorliegt. Die sperrige Me_3C -Gruppe verhindert somit eine intramolekulare Cyclisierung.



4.4



4.5

Beide Ergebnisse stützen die einzelnen Reaktionsschritte des auf S. 71 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.

4.4 Spektroskopische Charakterisierung

4.4.1 NMR-Spektren

4.4.1.1 ^{11}B -NMR-Spektren

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Hydroborierungsprodukts 4.1 zeigt ein Signal bei 35.9 ppm für das Bis(amino)bor-Atom ($^1J(\text{BH}) = 108 \text{ Hz}$) und ein weiteres Signal bei 44.9 ppm für das tert-Butylamino(thexyl)bor-Atom (Tab. 3.2; siehe Diskussion der ^{11}B -NMR-Daten anderer Hydroborierungsprodukte des Aminoiminoborans (Kap. 3.3)).

Das cyclische Diborylamin 4.2 zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum ein relativ scharfes Hauptsignal bei 0.0 ppm mit 107 Hz Halbhöhenbreite, ferner mit ca. 14 rel. Prozent Intensität bei 37.9 ppm (300 Hz) ein Signal für das Bis(amino)methylbor-Atom gefunden, der vom ^{11}B -Anteil im eingesetzten $^{10}\text{BMeBr}_2$ (94.4% ^{10}B , 5.6% ^{11}B) herrührt, während das ^{10}B -NMR-Spektrum von 4.2 die umgekehrte Relation der Signale zeigt: bei 38.1 ppm (200 Hz) für die BN_2C -Gruppe und bei 0.3 ppm (52 Hz) für die N_2BBr_2 -Gruppe. Ihr Intensitätsverhältnis beträgt ca. 4.4:1.

Nach 2 1/2 h Kochen unter Rückfluß in Hexan werden 1:1-Signale im ^{11}B (^{10}B)-NMR-Spektrum bei 38.5 bzw. 0.0 (38.1 bzw. -0.6 ppm) gefunden, wodurch ein vollständiger Austausch und statistische Verteilung der ^{10}B -Kerne angezeigt wird.

Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen in 4.4 betragen 31.0 und 8.5 ppm. Damit ist das Vorliegen einer CBN_2 - bzw. N_2BBr_2 -Gruppierung auszuschließen. Für das analoge Chlorborierungsprodukt von 1 mit PhBCl_2 fand man $\delta^{11}\text{B}$ bei 29.0 und 21.9 ppm¹⁾. Das schwerere Brom bewirkt mit seinem hohen paramagnetischen Beitrag zur Abschirmung eine erhebliche Hoch-

feld-Verschiebung von 21.9 ppm im PhBCl_2 -Addukt an 1 auf 8.5 ppm in 4.4 für die N_2BBrC -Gruppierung. Hätte eine Phenylborierung stattgefunden, so müßte eine N_2BBr_2 -Gruppe vorliegen, die, wie 5.5 zeigt, durch ein ^{11}B -NMR-Signal bei -0.7 ppm gekennzeichnet ist (Tab. 5.4). Das Diborylamin 4.5 zeigt wie bereits erwähnt Signale bei 26.0 und bei 38.7 ppm. Letzteres entspricht $\delta^{11}\text{B}$ von Alkyl(amino)bromboranen, z. B. $\text{tmpB}(\text{Br})\text{Me}$ bei 41.7 ppm¹¹⁸). Das Signal bei 26.0 ppm liegt im Bereich für dreifachkoordinierte Bis(amino)bromborane (vgl. Tab. 5.4 bzw. 7.1, Beispiele 5.5 und 7.11²³).

4.4.1.2 ^1H -NMR-Spektren

Der sehr sperrige Thexylligand in 4.1 induziert eine erhebliche Behinderung der BN-Rotation um die tmpB -Bindung im Vergleich mit den anderen Hydroborierungsprodukten (Tab. 3.2). Dies schlägt sich in einer erheblichen Aufspaltung der Signale für die Methylgruppen H6,7 nieder (1.32 und 1.41 ppm). In Verbindung 4.2 fällt die Hochfeld-Verschiebung der Methylenprotonen-Signale des tmp -Substituenten im Verhältnis zu allen bisher beschriebenen Verbindungen auf (0.91 - 1.36 ppm). Wie ein Vergleich mit anderen $\delta^1\text{H}$ von H2,3,4 ähnlicher Verbindungen zeigt (Tab. 5.5) ist sie auf den Anisotropie-Effekt des schweren Halogens Brom zurückzuführen. Analoge Spiroverbindungen mit Ringgliedern der schwereren Homologen des Bors (Al, Ga, In) 2.6 - 2.12 zeigen ähnliche Verschiebungen für H2,3,4 wie die acyclischen Diborylamine, z. B. 2.1 - 2.5 (Tab. 2.2 und 2.4).

Demgegenüber zeigen die Signale für die tert-Butylgruppe (1.42 ppm) und für die Methylgruppen H6,7 (1.64, 1.69 ppm) in 4.2 "normale" Lagen. Das ^1H -NMR-Spektrum der acyclischen Verbindung 4.5 enthält

nur ein Signal für H6,7 (bei 1.41 ppm), freie Rotation der tmp-Gruppe andeutend. Intramolekulare BN-Wechselwirkungen wie in 4.2 und 4.4 sind somit auszuschließen (Tab. 5.2, 5.5).

4.4.1.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Hydroborierungsproduktes 4.1 weist auf zwei Besonderheiten hin. Es belegt BN-Rotationshinderung durch die magnetische Inäquivalenz der Kohlenstoff-Atome C6,7 (33.8, 34.6 ppm). Ferner erfährt der quartäre Kohlenstoff der tert-Butylaminogruppe (55.0 ppm) eine beachtliche Tieffeld-Verschiebung. Während die tert-Butylaminogruppe im ^1H -NMR-Spektrum "normale" Resonanz zeigt (1.36 ppm), dies auch im ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt wird (33.1 ppm), weist der quartäre Kohlenstoff, wie die aller Hydroborierungsprodukte (Tab. 3.3) im Verhältnis zu den analogen Kernen anderer acyclischer Dibor-ylamine, z. B. 4.5 - 4.11 (Tab. 5.3) eine Tieffeld-Verschiebung auf.

Die Cyclisierung durch intramolekulare Wechselwirkung des tmp-Stickstoffes mit dem Lewis-aciden Bor-Fragment in 4.2 wird eindrucksvoll durch die Tieffeld-Lage des Signals von C1,5 bei 62.0 ppm belegt: der Ammonium-Stickstoff zieht induktiv Elektronendichte aus seiner Umgebung ab. Dem entsprechend beweist $\delta^{13}\text{C}$ mit 50.6 ppm in 4.5 eindeutig die nichtcyclische Struktur.

4.4.2 IR-Spektren

Das IR-Spektrum des Hydroborierungsproduktes 4.1 enthält bei 2450 cm^{-1} eine charakteristische Bande für eine terminale BH-Valenzschwingung. Im Verhältnis zu den Hydroborierungsprodukten 3.1 - 3.3

liegt sie um mindestens 25 cm^{-1} langwelliger. Dies entspricht einer besseren elektronischen Sättigung des betreffenden Bor-Atoms durch eine vergleichsweise stärkere BN- π -Bindungsbeziehung⁶²⁾.

4.4.3 Massenspektren

Die erhebliche sterische Belastung in 4.1 bewirkt bei der massenspektroskopischen Fragmentierung durch Abspaltung von 2,3-Dimethylbuten eine Entlastung des Moleküls. Das Fragmention $(M - C_4H_2Me_2)^+$ tritt daher in hoher Intensität auf. Wie bei 4.1 dominiert auch im Massenspektrum von 4.5 die sterische Entlastung durch Dehydroborierung (Abspaltung von iso-Buten).

4.5 Umsetzungen mit Organyldioxaboranen

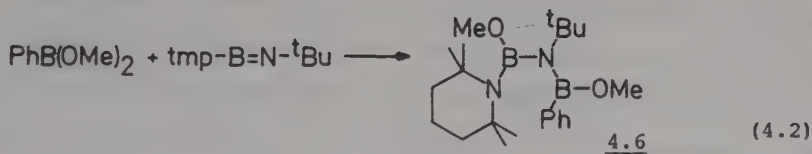
4.5.1 Einleitung

Da bei den Umsetzungen des Aminoiminoborans 1 mit R_2BOX -Verbindungen wie 9-BBN-OTf bzw. R_2EOMe ($E = Al, Ga$) nur eine Oxoborierung stattfindet, sollte nun die Reaktivität von Organyldioxaboranen gegenüber dem Aminoiminoboran 1 untersucht werden.

Dabei interessierte insbesondere die Frage, ob sich die cyclischen Organyldioxaborolane $RB(OR'O)$ wie nichtcyclische Organyldi(alkoxy)borane $RB(OR')_2$ verhalten würden. Als Vertreter acyclischer Verbindungen wurde Phenyl dimethoxyboran, als Vertreter cyclischer Verbindungen 2-Methyl- und 2-tert-Butyl-1.3.2-dioxaborolan eingesetzt, ferner aus der Reihe der 1.3.2-Benzodioxaborolane das 2-Methylderivat. Als Repräsentant der 1.3.2-Dithiaborolane wurde ebenfalls das 2-Methyl-Derivat als Reaktionspartner für das Iminoboran 1 herausgesucht.

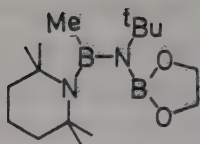
4.5.2 Umsetzung mit Phenyldimethoxyboran

PhB(OMe)_2 reagiert mit 1 exotherm. Bei -50°C umgesetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt, belegt das ^{11}B -NMR-Spektrum quantitativen Umsatz zu 4.6 nach (4.2) ($\delta^{11}\text{B}$: 28.1 und 33.1 ppm). Zwei Resonanzen für die Methoxygruppen im ^1H -NMR-Spektrum sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum unterstützen den Konstitutionsvorschlag. Somit erfolgt eine spezifische Methoxyborierung von 1.

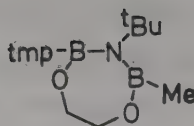


4.5.3 Umsetzungen mit Dioxaborolanen und Dithiaborolan

2-Methyl-1.3.2-dioxaborolan reagiert schwach exotherm mit 1 zu 4.7 (nach 72 h war die Umsetzung bei Zimmertemperatur quantitativ). Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist zwei Signale bei 36.5 bzw. 28.2 ppm auf, CBN_2 - und NBO_2 -Gruppierungen entsprechend. Somit erfolgt in diesem Fall ausschließlich eine Methyloborierung²³⁾. Diese wird auch vom ^1H -NMR-Spektren (zwei Resonanzen bei 1.41 und 1.47 ppm für H_{6,7}) und im ^{13}C -NMR-Spektrum (C_{6,7} bei 32.1 bzw. 33.0 ppm) gestützt. Transfer einer Oxyfunktion zu 4.7a zeigt nach Kalottenmodell, daß eine stark gehinderte Rotation um die tmpB-Bindung auftreten sollte, die zu signifikanten Unterschieden der Resonanzen für H_{6,7} bzw. C_{6,7} führen müßte.



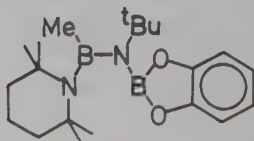
4.7



4.7a

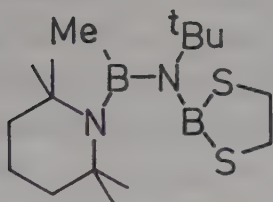
Unter gleichen Bedingungen reagiert 2-tert-Butyl-1.3.2-dioxaborolan mit 1 nicht. Es erfolgt lediglich eine Dimerisierung zu 2. Die sperrige Me_3C -Gruppe verhindert somit eine Reaktion wohl dadurch, daß sich die dem Gruppentransfer vorgelagerte Addukt-Stufe nicht ausbilden kann. Daher gewinnt die Dimerisierung von 1 an Boden. Neben diesem sterischen Aspekt zum Reaktionsablauf ist aber noch zu berücksichtigen, daß die Organylgruppen mangels freier Elektronenpaare für eine "Brückenfunktion" weniger geeignet sind. Dies drückt sich durch Vergleich der Reaktionszeiten zu 4.6 (24 h) und zu 4.7 (72 h) aus.

2-Methyl-1.3.2-benzodioxaborolan reagiert mit 1 zu 4.9. Nach 48 h waren nur die für 4.9 charakteristischen ^{11}B -NMR-Signale bei 27.5 und 40.8 ppm beobachtbar. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit führen wir auf die Planarisierung des Dioxaborolan-Gerüsts im Benzodioxaborolan zurück. Dadurch wird die Elektrophilie des Bors erhöht. Die größere Lewis-Acidität der Benzodioxaborolane im Vergleich mit Dioxaborolanen wird u. a. in den ^{11}B -NMR-Spektren ersichtlich²³⁾.



4.9

Für die Umsetzung von 1 mit 2-Methyl-1.3.2-dithiaborolan zu 4.10 sind bei Raumtemperatur nur 24 h erforderlich. Die im Vergleich mit 2-Methyl-1.3.2-dioxaborolan etwa dreimal so große Reaktionsrate führen wir auf die größere Lewis-Acidität des Dithiaborolans^{100) 179)} zurück. Wieder findet spezifisch nur eine Methyloborierung von 1 statt, obwohl die BS-Bindungen wesentlich reaktiver sind¹⁰⁰⁾.



4.10

4.5.4 NMR-Spektren

4.5.4.1 ¹¹B-NMR-Spektren

Während in den Verbindungen 4.7 und 4.9 praktisch identische ¹¹B-NMR-Resonanzen für die Aminodioxaborolan-Einheit gefunden werden (28.2 bzw. 27.5 ppm), unterscheiden sich die der Methylbis(amino)-boran-Gruppierung um 4.3 ppm (36.5 bzw. 40.8 ppm). Diese Tieffeld-Verschiebung in 4.9 geht auf die acide Benzodioxaborolan-Gruppe zurück, die den tert-Butylamino-Stickstoff mit einer starken BN- π -Wechselwirkung beansprucht (daher auch die gleiche $\delta^{11}\text{B}$ für die NBO_2 -Gruppe in 4.7 und 4.9), so daß dem zweiten Bor-Atom in 4.9 weniger π -Elektronendichte zur Verfügung steht, wodurch dessen Entschirmung resultiert.

Die gegenüber den Dioxaborolanen verminderte π -Elektronendichte des Dithiaborolans¹⁰⁰⁾ wird auch an den ^{11}B -NMR-Signalen von 4.10 ersichtlich. Für die Methylbis(amino)bor-Einheit resultiert fast dieselbe Verschiebung (40.9 ppm) wie in 4.9; dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß in 4.9 eine Methyloborierung erfolgt ist. Das Bor-Atom des fünfgliedrigen Ringes weist mit 40.9 ppm im Verhältnis zum analogen Sauerstoff-Ring eine Tieffeld-Verschiebung von 12.7 ppm auf. Die gefundenen ^{11}B -NMR-Signale für 4.6 bei 28.1 und 33.1 ppm passen weder zu einem phenylsubstituierten Diborylamin wie 2.2 (43.1 ppm) noch zu einem Di(methoxy)substituierten Diborylamin wie 5.7 (25.2 ppm; Tab. 5.1). Daraus folgt, daß statt der Phenylborierung eine Methoxygruppenübertragung auf 1 stattgefunden hat (Tab. 5.1).

4.5.4.2 ^1H -NMR-Spektren

Wie im Falle des $\text{B}(\text{OMe})_3$ -Additionsproduktes an 1 (5.7) wird in 4.6 nur eine breite Resonanz für die Methylgruppen H_{6,7} gefunden. Zwei Signale bei 3.08 bzw. 3.44 ppm für zwei verschiedene Methoxygruppen belegen erneut, daß die Methoxyfunktion auf das Bor-Atom des Iminoborans 1 transferiert wurde.

Demgegenüber zeigen die Dioxaborolan-Derivate 4.7 und 4.9 eine magnetische Inäquivalenz für H_{6,7} (Tab. 5.2), was für erhöhte BN- π -Bindungsanteile gegenüber 4.6 spricht. Die Ethylenbrücke des Dioxaborolans in 4.7 wird durch zwei Triplets (3.77, 3.78 ppm) für die CH_2 -Gruppen ausgewiesen. Durch das anellierte aromatische System ist die Planarität des 1.3.2-Benzodioxaborolans garantiert, was auch durch das AA'BB'-Spektrum des Aromaten in 4.9 ersichtlich wird.

4.5.4.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 4.6 werden zwei Resonanzen für die Methoxy-Kohlenstoffe bei 50.8 und 54.3 ppm gefunden, wodurch das Vorliegen einer Aminodi(methoxy)bor-Gruppierung auszuschließen ist. Durch den zu π -Bindungsanteilen befähigten Sauerstoff-Liganden des Bis(amino)bor-Atoms wird, wie die chemische Verschiebung von C1,5 bei 52.9 ppm zeigt, durch eine Hochfeld-Verschiebung z. B. im Vergleich mit 4.10 der tmp-Stickstoff offenbar nur wenig zur elektronischen Absättigung des Bors herangezogen. Dies wird auch an der Verschiebung für C1,5 in 4.7 deutlich. In der Methylbis(amino)bor-Gruppierung muß der tmp-Rest jedoch dem Bor-Atom mehr Elektronendichte zur Verfügung stellen, was induktiv an C1,5 zu einer Tieffeld-Verschiebung von 1 ppm im Vergleich mit 4.6 führt.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für 4.10 sind im Vergleich zu 4.7 für C1,5 (56.9 ppm) um 3 ppm und für CMe_3 (57.3 ppm) um 5.5 ppm zu tiefem Feld verschoben. Die schon im ^{11}B -NMR-Spektrum durch das Dithiaborolan induzierte Verschiebung zu höheren Frequenzen wird über das Diborylamin-System bis C1,5 getragen und ist insgesamt ein Indiz für die erhöhte Acidität der Dithiaborolane im Verhältnis zu den Dioxaborolanen.

4.5.5 IR-Spektren

In 4.6 werden BN-Valenzschwingungen bei 1460 cm^{-1} gefunden, die gegenüber sterisch entlasteten Alkoxy(amino)boranen⁶²⁾ langwellig verschoben sind. Die CC-Deformationsschwingung des Aromaten tritt bei 1595 cm^{-1} (199) auf. Aufgrund von Überlagerungen im fingerprint-Bereich mit anderen Schwingungen lassen sich die BO-Valenzschwingungen nicht sicher zuordnen.

4.5.6 Massenspektren

Das Massenspektrum von 4.6 bestätigt den im Kap. 4.5.2 getroffenen Strukturvorschlag der Methoxyborierung von 1 z. B. durch den relativ hohen Anteil am Molekülion sowie durch einen intensitätsschwachen Phenylgruppen-Verlust aus M^+ . Würde eine Bis(amino)phenylbor-Gruppierung vorliegen, entstünde bei deren Fragmentierung ein Bis(amino)boronium-Ion, das oft in den Bis(amino)organylboranen 2.1 - 2.5 gefunden wird.

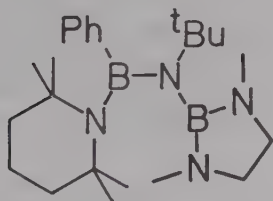
Da in 4.6 jedes Bor-Atom mindestens eine BO- bzw. BN-Bindung trägt, tritt hauptsächlich die Fragmentierung durch α -Spaltung wie z. B. Verlust einer Methylgruppe des Tetramethylpiperidino-Restes bzw. der tert-Butylgruppe auf.

4.6 Umsetzungen mit Organylbis(amino)boranen

In den Organylbis(amino)boranen tragen zwei Stickstoff-Atome zur elektronischen Absättigung des Bor-Atoms bei. Da bei den Umsetzungen des Aminoiminoborans 1 mit Aminodi(organyl)boranen entweder keine Reaktion (im Falle von Me_2B-NEt_2 bzw. Ph_2B-NEt_2) oder $[2 + 2]$ -cycloadditionsanaloge Produkte (im Falle von $Ph_2B-NHET$ bzw. 9-Diethylamino-9-borafluoren) beobachtet werden (Kap. 3.5), ist wegen der zweiten Aminofunktion eine weiter verminderte Elektrophilie für $RB(NR_2)_2$ -Verbindungen und damit ein weiterer Reaktivitätsverlust gegenüber dem Iminoboran 1 zu erwarten.

In der Tat wird bei der Umsetzung von 1 mit $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ nur eine langsame Dimerisierung von 1 zu 2 beobachtet. Demgegenüber reagiert 2-Phenyl-1.3.2-diazaborolidin mit 1 in 24 h glatt unter Phenyloborierung zu 4.11, das durch ein einziges, allerdings sehr breites ^{11}B -NMR-Signal bei 32.1 ppm charakterisiert ist. Durch die Phenylgruppen geraten H6,7 unter den Einfluß ihres Ringstromes, dadurch werden sie stark aufgespalten (Tab. 5.2).

Dieses unterschiedliche chemische Verhalten der beiden Organylbis(amino)borane wird z. B. durch Vergleich der Photoelektronenspektren beider Verbindungen erklärbar. Während das Diazaborolidin eine $\pi(\text{nb})$ -Bande bei 7.48 bzw. eine π -Bande bei 9.73 eV¹⁸⁰⁾ aufweist, liegen die entsprechenden Banden des Bis(dimethylamino)methylborans bei 7.63 bzw. 9.15 eV¹¹⁴⁾. Der Energieunterschied von 0.58 eV belegt den acideren Charakter des Bor-Atoms im Diazaborolidin-Derivat und damit dessen höhere Elektrophilie.



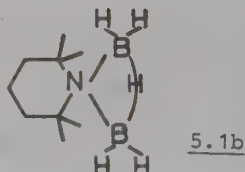
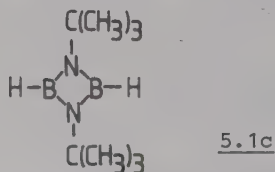
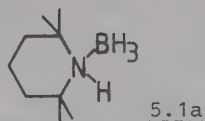
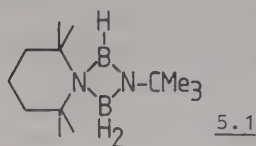
4.11

5. Umsetzung von (tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran, $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, mit Verbindungen des Typs BX_3

5.1 Umsetzungen mit Boran-Derivaten $\text{BH}_3 \cdot \text{D}$

5.1.1 Vorbemerkungen

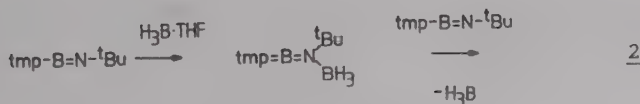
In den Kap. 3 und 4 wurden Reaktionen von Tetraorganodiboranen(6) bzw. Diorganodiboranen(6) mit dem Aminoiminoboran 1 beschrieben. Diese Reaktionen verlaufen trotz des Vorliegens dimerer Borane spezifisch unter Hydroborierung von 1 ab. Im Gegensatz dazu fand S.Weber¹⁸⁷⁾ ein Produktgemisch bei der Umsetzung von 1 mit einer äquimolaren Menge gasförmigen Diborans bzw. $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{THF}$. Identifiziert wurden dabei folgende Verbindungen:



Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnte weder S.Weber¹⁾ noch S.Berner⁹²⁾ eine wesentliche Ausbeuteverbesserung für das Hydroborierungsprodukt 5.1 erreichen. Zusätzlich zur obigen Produkt-

palette wurde auch noch dimeres Iminoboran 2 beobachtet. Die Bildung von 5.1b und 5.1c kann über eine "symmetrische" Diboranspaltung erklärt werden⁴⁷⁾. Nach nukleophilem Angriff des Iminoborans am Diboran unter Brückenöffnung und Hydrid-Übertragung kann das zweite nukleophile Zentrum, der Tetramethylpiperidino-Stickstoff, am zweiten Bor-Atom des Diborans angreifen ("symmetr." Spaltung), woraus 5.1b und 5.1c resultieren. Die "asymmetrische" Diboranspaltung, die nach MO-Rechnung begünstigt sein sollte¹⁷⁷⁾, kommt hier aus sterischen Gründen nicht zum Zuge. Das Aufrechterhalten einer μ -Hydridbindung im Zuge des Reaktionsablaufs wird durch eine mittlere Bindungsenergie in Boranen von 380 kJ/mol für die terminale BH-Bindung und von 440 kJ/mol für die brückenständige B-H-B-Bindung⁴⁷⁾ ermöglicht.

Werden die Reagentien 1 und BH_3 in THF bei -78°C vereinigt, so wird in erheblichem Maße die Dimerisierung von 1 zu 2 beobachtet. Diese raschere Dimerisierung des Iminoborans 1 (im Vergleich zu reinem 1) legt den Schluß nahe, daß durch die Anwesenheit des schwachen Elektrophils BH_3 infolge von Wechselwirkungen mit dem freien Elektronenpaar des Iminostickstoffs in 1 die Elektrophilie des Bor-Atoms in 1 erhöht wird. Durch nukleophilen Angriff eines zweiten Moleküls 1 würde dann die vermehrte Bildung von 2 erklärbar (Gl. 5.1).



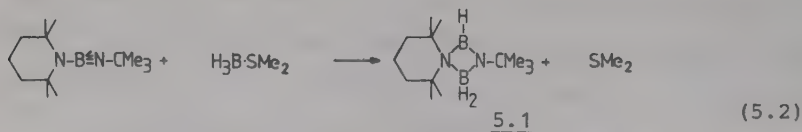
5A

Somit erwies sich eine hohe Konzentration des Iminoborans als ungünstig, bei der Aufarbeitung der Produktgemische durch Destillation trat auch teilweise Zersetzung von 5.1 auf⁹²⁾.

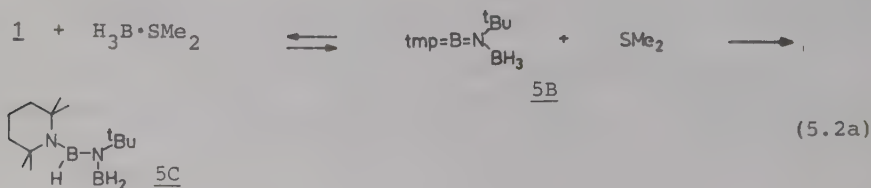
5.1.2 Umsetzung mit Boran-Dimethylsulfid

Bei der Hydroborierung ungesättigter organischer Substrate mittels Boran-Ether-Addukten beobachtet man ebenfalls Nebenreaktionen, während analoge Reaktionen mit Boran-Dimethylsulfid nur zum Hydroborierungsprodukt führen⁹³⁾. Nach diesem Befund sollte sich $H_3B \cdot SMe_2$ für eine Hydroborierung von 1 besser eignen als $H_3B \cdot THF$.

Wird bei Raumtemperatur das Iminoboran 1 langsam zu einer Lösung von $H_3B \cdot SMe_2$ in Hexan getropft, so erhält man in exothermer Reaktion ausschließlich das cyclische Hydroborierungsprodukt 5.1 (Gl. 5.2).



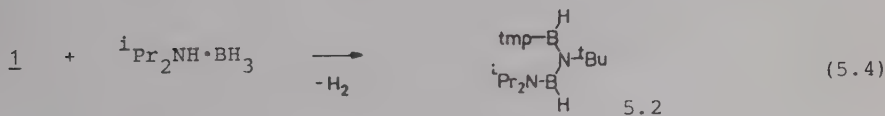
Entscheidend für diese nun erreichbare Spezifität scheint zu sein, daß die Einstellung des Säure-Base-Gleichgewichts zu 5B langsamer erfolgt, als seine irreversible Überführung in das Hydroborierungsprodukt 5C⁹⁴⁾⁹⁵⁾.



Die Dimerisierung des Iminoborans 1 wird bei dieser Reaktionsführung dadurch vermieden, daß die aktuelle Konzentration an 1 stets sehr klein bleibt. Bei Raumtemperatur werden auch die BN-Rotationsbarrieren überschritten, so daß die für die Cyclisierung erforderliche Konformation in hinreichendem Ausmaß zur Verfügung steht. Auch das Vorliegen einer Molekül-Verbindung in $H_3B \cdot SMe_2$ anstelle eines Gleichgewichtsgemisches $B_2H_6 + 2THF \rightleftharpoons 2H_3B \cdot THF$, in dessen Lösung zusätzlich noch $BH_2 \cdot L(THF)^+$ und $B_2H_7^-$ vorkommen, sorgt für einheitlichere Reaktionsbedingungen.

5.1.3 Umsetzungen mit anderen BH_3 -Addukten

Ein Gleichgewicht (5.3) wird umso stärker auf der Edukt-Seite belassen, je stärker die Base D ist. Dementsprechend sollten Amin-Borane $R_3N \cdot BH_3$ nur sehr langsam mit 1 reagieren. In der Tat reagiert 1 mit $Et_3N \cdot BH_3$ nicht unter Hydroborierung, man beobachtet nur die Dimerisierung von 1 zum Diazadiboretidin 2⁹⁶⁾. Auch $iPr_2NH \cdot BH_3$ reagiert bei Raumtemperatur nicht mit 1. In siedendem Hexan beobachtet man Wasserstoff-Entwicklung unter Bildung des Diborylamins 5.2 (Gl. 5.4).



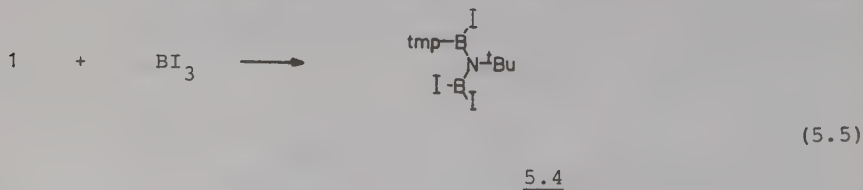
Die hydroborierungsaktive Spezies ist hier nicht ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ sondern monomeres ${}^i\text{Pr}_2\text{NBH}_2$, das chemoselektiv zu 5.2 abreagiert¹⁵¹⁾.

5.2 Umsetzungen mit Borhalogeniden

5.2.1 Umsetzungen mit Bortrihalogeniden

Die hohe positive Partialladung des Bor-Atoms in den Bortrihalogeniden im Vergleich zum BH_3 (+ 0.49 e für BH_3 ; 1.21 e für BCl_3) erklärt die rasch ablaufenden Haloborierungen des Iminoborans 1⁹⁴⁾. Die dabei entstandenen Aminodi(halogen)borane $\text{RR}'\text{NBX}_2$ zeigen noch erhebliche Acidität, wie aus den hohen Ionisierungspotentialen analoger Verbindungen ersichtlich wird (IP (eV): BCl_3 11.67; Me_2NBCl_2 9.57⁹⁷⁾) und durch die intramolekulare Cyclisierung über den tmp-Stickstoff zu 5.5 experimentell belegt ist. Allerdings ist diese koordinative BN-Bindung schwach, wie die mit 171.5 pm lange BN-Bindung in 5.5 belegt²⁾.

In der Reihe $\text{BF}_3 \rightarrow \text{BI}_3$ übernimmt BI_3 die Rolle der stärksten Lewis-Säure. Die bis dahin noch nicht untersuchte Iodoborierung von 1 führt nach (5.5) glatt zu 5.4. Das ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von 5.4 zeigt hingegen



nur ein einziges Signal bei 19.1 ppm mit $h_{1/2}$ von 175 Hz, das im Bereich der Koordinationszahl drei um das Bor-Atom liegt²³⁾. Dies schließt eine cyclische Stabilisierung wie in 5.1 aus, obgleich die NBI_2 -Gruppe, wie auch aus das entsprechende Ionisierungspotential von 8.99 eV für Me_2NBI_2 ⁹⁷⁾ belegt, einen erheblichen aciden Charakter aufweist. Dies legt nahe, daß eine tmp-BI_2 -Wechselwirkung sterisch unterdrückt wird.

Da die rasch ablaufenden Reaktionen stark von der großen Elektrophilie der Bortrihalogenide getragen werden, sollte auch der Frage nachgegangen werden, was bei der Reduzierung der Reaktivität der Borhalogenide durch Lewis-Säure-Base-Adduktbildung geschieht.

Zu einer Suspension von Tribromboran-Dimethylsulfid in Hexan wurde bei Raumtemperatur langsam eine Lösung des Iminoborans 1 in Hexan getropft. Dabei geht $\text{Br}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ im Zuge der Reaktion in Lösung unter Bildung von 5.5 gemäß (5.6).

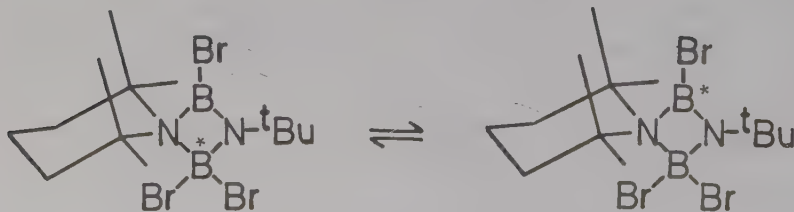


5.2.2 Umsetzung mit $^{10}\text{BBr}_3$

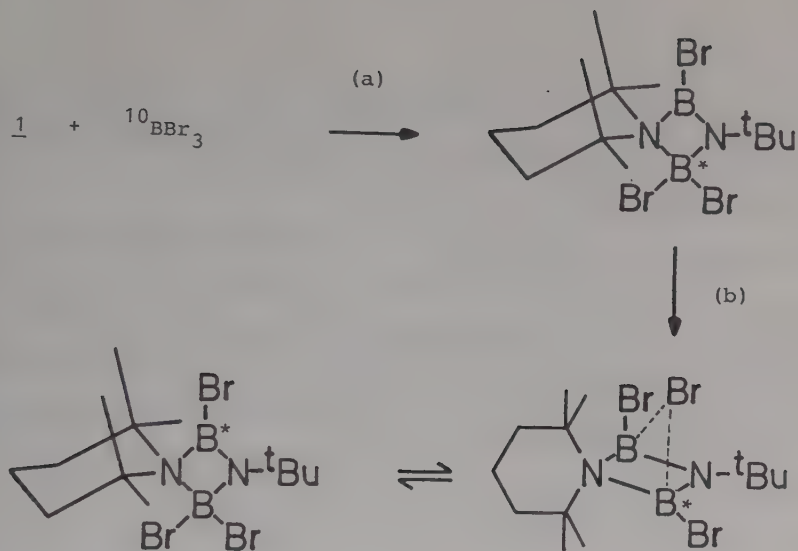
Der Frage, wie 5.5 bei der Einwirkung von BBr_3 auf 1 entsteht, sollte durch Einsatz von $^{10}\text{BBr}_3$ nachgegangen werden.

Wenn 5.5 durch nukleophilen Angriff des Iminoborans 1 unter Ausbildung des Lewis-Säure-Base-Adduktes und Bromid-Wanderung entsteht, dürfte im Falle der Umsetzung nach (5.7a) das tetrakoordinierte Bor-Atom nur ^{10}B enthalten. Kommt es jedoch zu einer doppelten Bromid-Wanderung gemäß (5.7b), nachgewiesen bei der Umsetzung von $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$ mit 1 zu 4.2, dann müßte die BrB -Gruppe ^{10}B -markiert sein. Letztlich müßte dies aber zur Verteilung der Bor-Isotope auf beide Positionen führen (s. w. u.).

Bei der Umsetzung von 1 mit $^{10}\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$ zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale gleicher Intensität, deren chemische Verschiebungen mit denen von 5.5 identisch sind. Dieses Resultat steht nur mit einer doppelten Bromid-Übertragung in Einklang, d. h. letztlich dem Einstellen des folgenden Gleichgewichts:



*B = ^{10}B



5.6

*B = ${}^{10}\text{B}$

(5.7)

5.3 Spektroskopische Charakterisierung

5.3.1 NMR-Spektren

5.3.1.1 ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren

Für cyclische Diborylamine (vgl. Tab. 5.4) findet man im ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:1. Eines liegt im

Bereich des dreifach-, das andere im Bereich des vierfachkoordinierten Bor-Atoms²³⁾. Die $\delta^{11}\text{B}$ -Bereiche umfassen für erstere 21.3 bis 28.8 ppm, für letztere -4.4 bis 9.5 ppm.

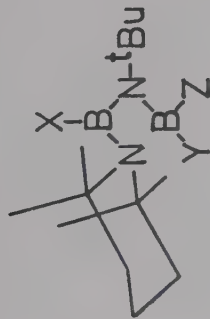
Die aufgrund des sterischen Momentes vorkommende offenkettige Struktur des BI_3 -Haloborierungsproduktes 5.4 weist wie für alle Kerne mit Nachbaratomen, die hohe Beiträge zur paramagnetischen Abschirmung liefern, relativ starke Hochfeld-Verschiebung für die Bis(amino)iod- wie auch für die Bi(iod)amino-bor-Einheit auf⁴⁸⁾. Die durch scrambling erhaltene Verbindung 5.6 weist die gleichen chemischen Verschiebungen wie die "normal" dotierte Verbindung 5.5 auf.

5.3.1.2 ^1H -NMR-Spektren

Die für 5.5 röntgenographisch gesicherte Struktur mit C_s -Symmetrie 2) spiegelt sich in den ^1H -NMR-Spektren von 5.1 - 5.3 wider. Zum Vergleich mit den Verbindungen 2.6 - 2.12 beobachtet man einen erheblichen Einfluß der Halogen-Atome auf die Resonanzen der Atome H6,7 (Tab. 5.5). Dieses Phänomen nimmt mit der Ordnungszahl des Halogens zu, da durch den höheren Beitrag zur paramagnetischen Abschirmungskonstanten mit zunehmender Schwere des Halogens sich der Effekt der magnetischen Aufspaltung der Kerne H6,7 verstärkt. Auch die Signale der Methylenprotonen des tmp-Restes sind gut abgeschirmt und liegen zwischen $\delta^1\text{H} = 0.80 - 1.52$ ppm.

Tabelle 5.1: ^{11}B -NMR-Daten acyclischer Diborylamine mit Bor(chalcogen)funktionen (in ppm);

Halbhöhenbreiten () in Hz; LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = Hexan



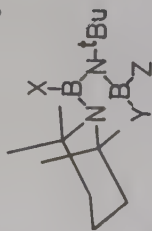
$\delta^{11}\text{B}$

		B_1	B_2	LM
$\text{X}=\text{Y}=\text{Br}$	$\text{Z}=\text{tBu}$	<u>4.5</u> 26.0 (203)	38.7 (203)	2
$\text{X}=\text{Y}=\text{OMe}$	$\text{Z}=\text{Ph}$	<u>4.61</u> (400)	33.1 (350)	1
$\text{X}=\text{Me}$	$\text{B}(\text{Y})\text{Z}=\text{B}(\text{OCH}_2)_2$	<u>4.7</u> 36.5 (267)	28.2 (200)	1
$\text{X}=\text{Me}$	$\text{B}(\text{Y})\text{Z}=\text{a}$	<u>4.9</u> 40.8 (365)	27.5 (304)	1
$\text{X}=\text{Me}$	$\text{B}(\text{Y})\text{Z}=\text{B}(\text{SCH}_2)_2$	<u>4.10</u> 40.9 (245)	40.9 (245)	1
$\text{X}=\text{Ph}$	$\text{B}(\text{Y})\text{Z}=\text{b}$	<u>4.11</u> 32.1 (300)	32.1 (300)	2
$\text{X}=\text{Y}=\text{Z}=\text{OMe}$		<u>5.7</u> 25.2 (160)	25.2 (160)	1
$\text{X}=\text{Y}=\text{Z}=\text{OPh}$		<u>5.8</u> 27.0 (280)	27.0 (280)	1
$\text{X}=\text{OMe}$	$\text{B}(\text{Y})\text{Z}=\text{a}$	<u>5.9</u> 24.2 (200)	17.2 (148)	1
$\text{X}=\text{OBu}$	$\text{B}(\text{Y})\text{Z}=\text{a}$	<u>5.10</u> 23.0 (138)	14.3 (173)	1
$\text{X}=\text{SMe}$	$\text{B}(\text{Y})\text{Z}=\text{B}(\text{SCH}_2)_2$	<u>5.11</u> 40.0 (200)	46.9 (160)	1

a) $\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ b) $\text{B}(\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2)_2$

Tabelle 5.2: ^1H -NMR-Daten acyclischer Diborylamine mit Bor(chalcogen)funktionen (in ppm);

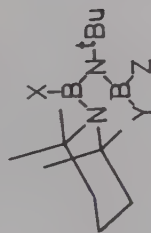
LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = CH_2Cl_2



			$\delta^1\text{H}$				
			H3	H2, 4	H6, 7	CMe_3	LM
X=Y=Br	Z=t-Bu	<u>4.5</u>	1.50 -	1.72	1.41 ^{a)}	1.39	1
X=Y=OMe	Z=Ph	<u>4.6</u>	1.51		1.44 ^{a)}	1.31	1
X=Me	B(Y) Z=B(OCH ₂) ₂	<u>4.7</u>	1.57		1.41 1.47	1.36	1
X=Me	B(Y) Z=BO ₂ C ₆ H ₄	<u>4.9</u>	1.15 -	1.32	1.47 1.48	1.22	1
X=Ph	B(Y) Z=B(NMeCH ₂) ₂	<u>4.11</u>	1.56 -	1.78	1.27 1.43	1.32	1
X=Y=Z=OMe		<u>5.7</u>	1.46 -	1.58	1.26	1.38	1
X=Y=Z=OPh		<u>5.8</u>	1.94		1.56 1.85	1.60	2
X=OMe	B(Y) Z=BO ₂ C ₆ H ₄	<u>5.9</u>	1.73 -	1.86	1.19 1.50	1.29	1
X=OBu	B(Y) Z=BO ₂ C ₆ H ₄	<u>5.10</u>	1.36 -	1.52	1.24 1.64	1.32	1
X=SMe	B(Y) Z=B(SCH ₂) ₂	<u>5.11</u>	1.77		1.50 1.61	1.56	1

a) breit

Tabelle 5.3: ^{13}C -NMR-Daten acyclischer Diborylamine mit Bor (chalcogen) funktionen in Deutero-
benzol (in ppm)



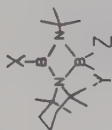
$\delta^{13}\text{C}$

	C1,5	CMe ₃	C2,4	C6,7	CMe ₃	C3
X=Y=Br Z= ^t Bu	<u>4.5</u> 50.6	53.3	37.2	30.0 30.4	30.5	17.9
X=Y=OMe Z=Ph	<u>4.6</u> 52.9	52.3	39.5	33.0 32.1	33.2	16.4
X=Me B(Y)Z=B(OCH ₂) ₂	<u>4.7</u> 53.8	51.9	37.9	31.9 32.8	33.4	16.0
X=Me B(Y)Z=B(SCH ₂) ₂	<u>4.10</u> 56.9	57.3	38.5 36.2	33.2 31.9	31.5	17.3
X=Ph B(Y)Z=B(NMeCH ₂) ₂	<u>4.11</u> 51.6	53.3	40.8	32.7 33.0	34.4	18.8
X=Y=Z=OMe	<u>5.7</u> 50.8	51.5	39.7	29.8 31.6	30.9	18.8
X=Y=Z=OPh	<u>5.8</u> 51.3	50.3	37.7	b)	30.9	18.5
X=SMe B(Y)Z=B(SCH ₂) ₂	<u>5.11</u> 51.2	57.3	40.6	31.7 32.4	31.6	15.5

a) $\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ b) 4 Signale: 30.0, 31.2, 31.8, 32.4

Tabelle 5.4: ^{11}B -NMR-Daten cyclischer Diborylamine (in ppm); Halbhöhenbreiten () in Hz;

LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = Pentan

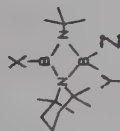


$\delta^{11}\text{B}$

		B_1	B_2	LM
X=Me	Y=Z=Br	<u>4.2</u>	0.0 (106)	1
X=Y=Br	Z=Ph	<u>4.4</u>	8.5 (205)	1
X=Y=Z=H		<u>5.1</u>	-4.4 ^c 11 ^a	1
X=Y=Z=Br		<u>5.5</u>	-0.7/35)	1
X=Cl	Y=Z=H	<u>6.1a</u>	-5.9 ^c 125 ^a)	1
X=Y=H	Z=Cl	<u>6.1b</u>	3.8 ^b 155 ^a)	1
X=Br	Y=Z=H	<u>6.2a</u>	2.4 ^c 75 ^a)	1
X=Y=H	Z=Br	<u>6.2b</u>	1.0 ^b 50 ^a)	1
X=Y=Cl	Z=H	<u>7.4</u>	3.5 ^b 148 ^a)	1
X=Y=Br	Z=H	<u>7.5</u>	0.8 ^b 155 ^a)	1
X=Y=Z=F		<u>5.12</u>	3.5 ^c 45 ^e)	1
X=Y=Z=Cl		<u>5.13</u>	9.5 (25)	2

a) $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H})$ b) Dublett c) Triplet d) ^{10}B -NMR-Resonanz e) $^1\text{J}(^{19}\text{F}^1\text{H})$

Tabelle 5.5: ^1H -NMR-Daten cyclischer Diborylamine in Deuterobenzol (in ppm)



	$\delta^1\text{H}$			
	H3	H2,4	H6,7	CMe_3
X=Me Y=Z=Br	4.2	0.91 - 1.36	1.64 1.69	1.42
X=Y=Br Z=Ph	4.4	1.60 - 1.82	a)	1.31
X=Y=Z=H	5.1	1.08 - 1.52	1.29 1.38	1.27
X=Y=Z=Br	5.5	0.81 - 1.34	1.63 1.82	1.58
X=Cl Y=Z=H	6.1a ¹³⁹⁾	0.93 - 1.28	b)	1.47
X=Y=H Z=Cl	6.1b ¹³⁹⁾	0.93 - 1.28	b)	1.50
X=Br Y=Z=H	6.2a ¹³⁹⁾	0.98 - 1.41	c)	1.59
X=Y=H Z=Br	6.2b ¹³⁹⁾	0.98 - 1.41	c)	1.59
X=Y=Cl Z=H	7.4	0.88 - 1.20	d)	1.37
X=Y=Br Z=H	7.5	0.80 - 1.15	e)	1.40
X=Y=Z=F	5.12	1.05 - 1.49	1.30 1.37	1.26
X=Y=Z=Cl	5.13	0.90 - 1.30	1.55 1.69	1.46

- a) 4 Signale: 1.13, 1.18, 1.34, 1.48 b) 6 Signale: 1.29, 1.31, 1.32, 1.37, 1.51, 1.55
 c) 6 Signale: 1.24, 1.26, 1.28, 1.29, 1.35, 1.36 d) 4 Signale: 1.23, 1.31, 1.56, 1.69
 e) 4 Signale: 1.20, 1.24, 1.63, 1.78

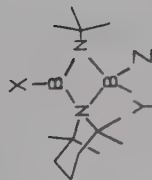
5.3.1.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Die eben erwähnte Hochfeldlage von H_{2,3,4} schlägt sich nicht in den entsprechenden ^{13}C -NMR-Resonanzen nieder (vgl. Tab. 5.6). Ihre Lagen weichen nur wenig von jenen der nichtcyclischen Borierungsprodukte ab. Insbesondere überraschen die normalen Verschiebungen für C_{2,4}, da deren Nachbaratome C_{1,5} durch die Tetrakoordination am Stickstoff des tmp-Substituenten gegenüber C_{1,5} in tmpH um bis zu 15 ppm zu tieferem Feld verschoben werden. Verglichen mit den bisher beschriebenen acyclischen Insertionsprodukten (Kap. 2 - 4) weisen sie eine Tieffeld-Verschiebung von ca. 10 ppm auf. Das Vorliegen der tmpB₂-Struktureinheit erlaubt durch diese Tieffeld-Verschiebung für C_{1,5} in den cyclischen Diborylaminen ein spektroskopisches Indiz für die Ringbildung. Beim Auftreten ähnlicher Strukturelemente mit den schwereren Homologen des Bors (E = Al, Ga, In) tmpBE wird durch polarere NE-Bindungen ein Verschiebungsbereich für C_{1,5} von 54.0 - 57.1 ppm (2.6 - 2.12) gefunden. (Übergangsmetalle verhalten sich aufgrund der C_{1,5}-Resonanzen wie das Bor²⁰.)

5.4 Umsetzungen mit B(OR)₃ und B(SR)₃

Sauerstoff hat eine mit Cl vergleichbare Elektronegativität, und Borsäureester zeigen daher Lewis-aciden Charakter z. B. gegenüber Aminen oder OR⁻ (26). He(I)-Photoelektronen-Spektren kann man entnehmen, daß das HOMO in B(OEt)₃ um 1.5 eV energiereicher als in BCl₃ ist. Es besitzt π -Charakter. B-O- und B-Cl-Bindung unterscheiden sich

Tabelle 5.6: ^{13}C -NMR-Daten cyclischer Diborylamine in Deuterobenzol (in ppm)

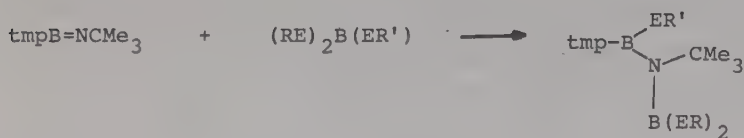


	$\delta^{13}\text{C}$					
	C1,5	<u>CMe₃</u>	C2,4	C6,7	<u>CMe₃</u>	C3
X=Me Y=Z=Br	<u>4.2</u>	52.8	41.2	27.2 32.4	31.0	15.7
X=Y=Z=H	<u>5.1</u>	49.6	37.5	25.8 30.1	30.3	17.2
X=Y=Z=Br	<u>5.5</u>	54.3	40.1	27.0 32.5	30.4	15.5
X=Y=Z=F	<u>5.12</u>	49.6	32.6	25.2 31.7	31.3	16.7
X=Y=Z=Cl	<u>5.13</u>	53.0	40.0	26.1 32.2	30.4	15.9
X=Cl Y=Z=H	<u>6.1a</u>	54.9	37.7	a)	33.6	16.7
X=Y=H Z=Cl	<u>6.1b</u>	51.1	36.7 40.0	a)	32.9	16.1
X=Y=Cl Z=H	<u>7.4</u>	59.8 60.2	37.1 38.7	b)	30.7	16.5

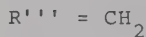
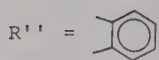
a) 6 Signale: 30.1, 30.3, 30.7, 30.8, 33.1, 33.8 b) 4 Signale: 25.3, 26.7, 30.5, 31.7

in ihren Bindungsenergien beträchtlich; so beträgt die mittlere Bindungsenergie (kJ/mol) für die BCl-Bindung 445 und für diejenige zwischen Bor und Sauerstoff jedoch 525⁹⁹⁾. Einer der Gründe hierfür ist in dem wesentlich kürzeren BO-Abstand zu sehen⁴⁷⁾.

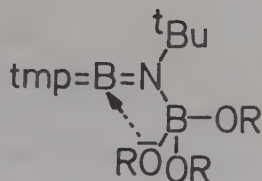
Wegen des Lewis-aciden Charakters von Borsäureestern war eine Alkoxyborierung von 1 zu erwarten. Untersucht wurden B(OMe)₃, B(OPh)₃, 2-Alkoxy-1.3.2-benzodioxaborolan-Derivate sowie 2-Methylthio-1.3.2-dithiaborolan. Sie reagieren rasch, exotherm und vollständig mit 1 gemäß Gl. (5.8). Dies gilt auch für das in Hexan schwerlösliche B(OPh)₃¹²⁷⁾.



	R	R'	Nr.	
E = O	Me	Me	<u>5.7</u>	
	Ph	Ph	<u>5.8</u>	
	R''	Me	<u>5.9</u>	(5.8)
	R''	ⁿ Bu	<u>5.10</u>	
E = S	R'''	Me	<u>5.11</u>	



In dem Befund, daß die Borsäureester rasch mit 1 reagieren, besteht kein Widerspruch zu der Stärke der BO-Bindung. Gemäß dem über 5D vorgestellten Mechanismus muß keine BO-Bindung heterolytisch gespalten werden; nur dies wäre mit einer entsprechend hohen Aktivierungsenergie verbunden. Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, die das Reaktionsgeschehen determinieren, benötigen relativ geringe, entropiedeterminierte $\Delta H^\ddagger$.

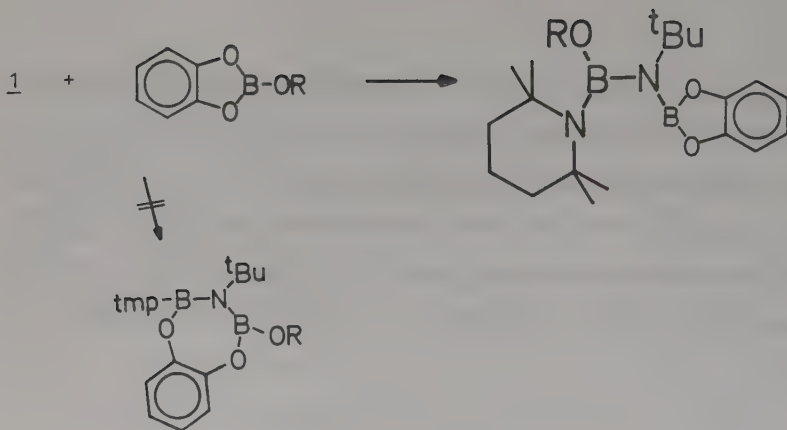


5D

5.4.1 Reaktionen mit 2-Alkoxy-1.3.2-benzodioxaborolanen

Mit den 1.3.2-Benzodioxaborolan-Derivaten sollte geprüft werden, in welche BO-Bindung 1 inseriert. Neben der Wanderung der exocyclischen Funktion ist auch eine Einschlebung in die BO-Bindung des fünf-gliedrigen Ringes und nach (5.9) zum Siebenring denkbar.

In Übereinstimmung mit dem stärker Lewis-aciden Charakter der Benzodioxaborolane¹⁰⁰⁾ reagieren diese rascher als die $B(OR)_3$ -Ester. In den beiden untersuchten Fällen wird ausschließlich die Wanderung der Alkoxy-Gruppe beobachtet.

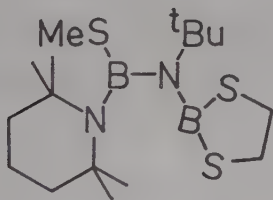


(5.9)

5.4.2 Umsetzung mit einem Vertreter der Trithiaborane

In den Photoelektronenspektren einfacher Thioborsäureester $B(SR)_3$ kommt der schwache π -Akzeptor-Charakter des Bors im Verhältnis zu den analogen Trialkoxyboranen $B(OR)_3$ zur Geltung (erstes Ionisierungspotential $B(OMe)_3$ 10.62 im Vergleich mit 9.24 eV in $B(SMe)_3$ ¹⁰⁰). Der abnehmenden π -Akzeptortendenz des Bor-Atoms in der Reihe $X = OMe > SMe$ geht auch eine sinkende σ -Donorfähigkeit des Bors parallel. Die Polarität der BX-Bindung nimmt in gleicher Richtung ab. Die BX- π -Bindungsordnung ist in den Sauerstoff-Derivaten höher als in den vergleichbaren Schwefelanaloga. Durch Adduktbildung mit Nukleophilen geht diese π -Bindungsordnung verloren, wodurch $B(SR)_3$ -Verbindungen stärkere Lewis-Säuren als $B(OR)_3$ -Verbindungen darstellen^{97) 100}).

Bei der Umsetzung von 1 mit 2-Methylthio-1.3.2-dithiaborolan wird keine Wärmetönung wahrgenommen. Aus der durch nukleophilen Angriff des Iminoborans gebildeten Adduktstufe heraus kann das größere Schwefel-Atom durch seine schwächere Bindung zum Bor im Vergleich mit dem Sauerstoff die Insertions-Reaktion leichter vollziehen. Es wird die Wanderung der exständigen Gruppierung an das Bor-Atom des Iminoborans zu 5.11 beobachtet.



5.11

5.5 Spektroskopische Charakterisierung

5.5.1 NMR-Spektren

5.5.1.1 ^{11}B -NMR-Spektren

Die ^{11}B -NMR-Spektren der Insertionsprodukte des Iminoborans 1 in die BO-Bindung symmetrischer Borsäureester, 5.7 und 5.8, zeigen trotz der BON_2 - und BO_2N -Strukturelemente nur ein einziges Signal bei 25.2 bzw. 27.0 ppm (Tab. 5.1). Die Unterschiede zwischen den beiden sind gering, wie die wenigen bekannten Beispiele belegen²³⁾. Die gefundenen Resonanzen liegen in demselben Bereich, wie die von A.Brandl¹⁴⁰⁾ synthetisierten Additionsprodukte von Alkoholen an das Iminoboran 1.

Im Gegensatz dazu beobachtet man für die mit 2-Alkoxy-1.3.2-benzodioxaborolan erhaltenen Produkte 5.9 und 5.10 zwei gut separierte Signale. Die Tieffeld-Resonanz wird der N_2BO -Struktureinheit zugeordnet (24.2 bzw. 23.0 ppm), während die Signale bei 17.2 bzw. 14.3 ppm der 2-Amino-1.3.2-benzodioxaborolan-Einheit²³⁾ zuzuordnen sind. Dies steht in Übereinstimmung mit den durch CNDO-Berechnungen¹⁹⁾ ermittelten Ladungsdichten von Dioxaborolanen (Kap. 7.5).

5.5.1.2 ^1H -NMR-Spektren

Während das B(OMe)_3 -Addukt 5.7 im ^1H -NMR-Spektrum nur ein einziges Signal für die Methylgruppen H6,7 des tmp-Restes zeigt (bei 1.26 ppm, Tab. 5.2) weisen alle anderen Produkte (5.8 - 5.10) zwei gut separierte Resonanzen für H6,7 auf. Somit rotiert die tmp-Gruppe in 5.7 frei, während in allen anderen Fällen Rotationshinderung um diese BN-Bindung vorliegt. Die Hochfeld-Lage dieser Signale (1.19 bzw.

1.24 ppm für 5.9 bzw. 5.10) geht auf den Anisotropie-Effekt des Aromaten in diesen Verbindungen zurück. Daraus folgt, daß die primär durch cis-Addition gebildeten Produkte infolge der geringen Rotationsbarriere um die BN-Bindung⁷⁴⁾ zu den stabileren trans-Produkten isomerisieren¹⁴¹⁾.

5.5.1.3 ¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen 5.7 - 5.10 stehen mit der vorgeschlagenen Konstitution in Einklang. Auf die durch BN-Rotationshinderung auftretende magnetische Inäquivalenz der tmp-ständigen Methylgruppen C6,7⁴⁹⁾ sei hingewiesen (Tab. 5.3).

5.5.2 IR-Spektren

Wie in Kap. 2 erwähnt, liegen die BN-Valenzschwingungen z. B. bei 1450 cm⁻¹ und 1490 cm⁻¹ in 5.8, wie bei sterisch anspruchsvolleren Diborylaminen bei kleineren Wellenzahlen⁶²⁾. Die BO-Valenzschwingungen von 5.8 bei 1290 cm⁻¹ zeigen gegenüber denjenigen von Borsäureestern z. B. in B(OMe)₃ 1361 cm⁻¹¹⁴²⁾, eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen und damit eine schlechtere Bindung zwischen Bor und Sauerstoff an.

5.5.3 Massenspektren

Die Stabilität der Addukte der Borsäureester an 1 wird in den Massenspektren deutlich. Die Registrierung des Molekülpeaks (z. B. in 5.7) zeigt, daß 5.7 durch die starken BO- bzw. BN-Bindungen unzersetzt in die Gasphase gelangt. Als erste Abspaltungsfragmente werden Kationen, die z. B. durch iso-Butenabspaltung in 5.8 das System sterisch entlasten, gefunden.

5.6 Umsetzung mit einem Tris(amino)boran

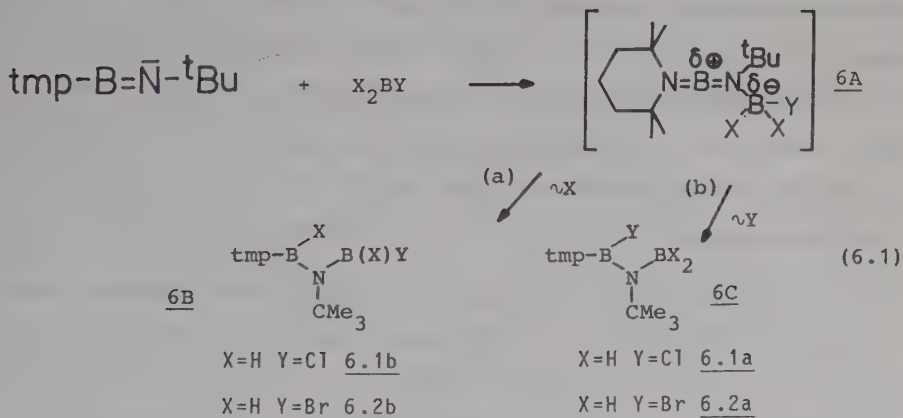
In der Reihe BX_3 mit $X = F > OR > NR_2$ sind die Tris(amino)borane die schwächsten Lewis-Säuren. Dies geht unter anderem aus den He(I)-Photoelektronen-Spektren hervor⁹⁷⁾¹⁰⁰⁾. Da für eine erfolgreiche Reaktion mit dem Iminoboran 1 und allem bisherbekannten das π -Akzeptorverhalten des Borans BX_3 ausschlaggebend ist, überrascht das Ausbleiben einer Umsetzung des Tris(dimethylamino)borans mit dem Iminoboran 1 nicht. Es wird nur die Dimerisierung von 1 zum 1.3.2.4-Diazadiboretidin 2 beobachtet.

6. Umsetzungen von (tert-Butylimino) (2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran, $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, mit Boran-Derivaten des Typs YBX_2

6.1 Einleitung

Im Kapitel 5 wurde über die Insertion des Iminoborans 1 in die BX-Bindung von Boranen BX_3 berichtet. In einigen Fällen trugen die X-Atome allerdings unterschiedliche Substituenten am gleichen Heteroatom. In diesem Kapitel werden nun Umsetzungen mit gemischt substituierten Boranen YBX_2 beschrieben.

Hinreichende Lewis-Acidität von YBX_2 vorausgesetzt, sollte bei gleicher Wanderungstendenz von X und Y eine statistische Produktverteilung nach (6.1) resultieren.



Da weder bei der Wanderung von X bzw. Y in (6.1a) bzw. (6.1b) ein bindungsenergetischer Unterschied zu erwarten ist (es sei denn, die

elektronischen Verhältnisse würden sich wesentlich ändern), wird für die unterschiedliche Wanderungstendenz von X oder Y die Stabilität der verschiedenen Übergangszustände entscheidend die Produktverteilung beeinflussen. (Triebkraft für den Ablauf der Reaktionen ist die Aufhebung der BN- π -Mehrfachbindungen unter Ausbildung von σ -Bindungen¹⁸²⁾.)

6.1.1 Umsetzungen mit Monohalogenboranen

Monohalogenborane sind in freier Form instabil¹⁰⁴⁾¹⁰⁵⁾. Daher wurden ihre Dimethylthioether-Addukte zur Reaktion mit 1 eingesetzt¹⁰⁶⁾¹⁰⁷⁾. Dies war möglich, da sowohl $H_3B \cdot SMe_2$ als auch $Br_3B \cdot SMe_2$ glatt mit 1 reagieren. Ferner erfolgt mit diesen Addukten eine rasche Hydroborierung von Alkenen¹⁰⁸⁾.

Bei den Umsetzungen von 1 mit $H_2BX \cdot SMe_2$ sind Addukte vom Typ 6A NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Nachweisbar sind nur die Endprodukte 6B und 6C. Nach den ^{11}B -NMR-Spektren entstehen 6.1a und 6.1b im Molverhältnis 66:33, 6.2a und 6.2b hingegen im Molverhältnis 50:50. Somit wird in keinem der beiden Fälle die statistische Produktverteilung (33:66) beobachtet, noch ausschließlich eine Hydroborierung, die gegenüber der Haloborierung bevorzugt sein könnte⁶⁵⁾.

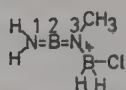
Wie die Röntgenstrukturanalyse von 3.11 zeigt, sind neben den elektronischen Effekten auch die sterischen Gegebenheiten für eine Wanderung von X bzw. Y zu berücksichtigen.

In Metallhydriden werden Hydridionen-Radien bis zu 140 pm, in Metallhalogenid-Verbindungen Chlorid- bzw. Bromidionen-Radien von

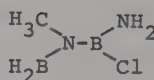
181 bzw. 195 pm⁹⁹⁾ gefunden. Da aber bei den Umsetzungen mit 1 keine freien Ionen auftreten, kann in erster Näherung mit den Atom- bzw. van-der-Waals-Radien (H: 33⁹⁹⁾; Cl: 180 pm⁴⁷⁾) diskutiert werden.

Durchgeführte MNDO-Berechnungen für die Addition von H₂BCl an (Methylimino) (amino)boran lieferten für die allenartige Primäradduktstufe 6D einen relativen Energieinhalt von -208.6 kJ/mol. Das lineare Bis(amino)borenium-System zeigt auf der Amino-Seite ein sp²-hybridisiertes Stickstoff-Atom (Bindungswinkel von 121°) während der (Chloroboryl)methylamino-Substituent leichte Abweichungen mit 112° bzw. 126° (Summe aller Winkel: 359.9°) davon aufweist. Diese Geometrie ist mit den Additionsprodukten von AlCl₃¹⁾ bzw. TiBr₄²⁰⁾ an 1 konsistent. Die drei auf Lücke stehenden Rotamere (Rotation um die N-BH₂X-Bindung) unterscheiden sich in ihrem Energieinhalt nicht. Die intramolekularen Abstände des zweifachkoordinierten Bors zu den Wasserstoffen bzw. zum Halogen in 6D ergeben sich zu 248 bzw. 347 pm. Wird eine Geometrieoptimierung durch eingefrorene Rotation um die zitierte BN-Bindung, wobei das Halogen-Atom zum zweifachkoordinierten Bor-Atom hinweist, untersucht, so erfolgt eine Umorientierung der Bis(amino)bor-Einheit unter Aufhebung der Linearität des Heteroallen-Systems (Bindungswinkel 175°) womit u. a. eine geringe Energieanhebung auf -204.0 kJ/mol als auch eine Annäherung des Chlors an das zweite Bor-Atom festgestellt wird. Unter Berücksichtigung des berechneten Wertes für die "normale" BCl-Bindung mit 187 pm liegt dieses System auf der Reaktionskoordinate kurz vor einem Transfer des Chlor-Atoms

auf das Bor-Atom des Iminoborans $\text{H}_2\text{N}-\text{B}=\text{NCH}_3$. Läßt man die Verfeinerung des Moleküls vollkommen frei mit diesen Ausgangsbedingungen ablaufen, so ergibt sich, wie in 6E gezeigt, eine Wechselwirkung von B2 mit Cl von 181 pm (gegenüber B4-Cl von 336 pm; mit Bindungswinkeln von 120° um B2 bzw. 120° für B4-N3-B2).



6D



6E

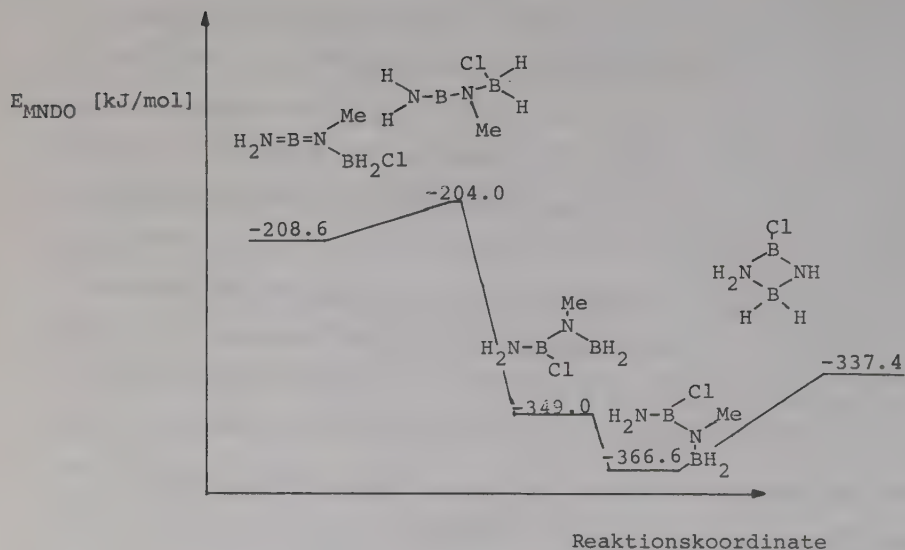


Abb. 6.1: Energiediagramm der Haloborierung von (Methylimino)aminoborane mit H_2BCl (in kJ/mol)

Dabei wird die Geometrie des Moleküls 6E mit Bindungswinkeln von 120° um NBN-Atome umgewandelt. Parallel dazu verlängern sich die BN-Bindungen (6D: B1-N1 134, B1-N3 130, N3-B4 159 auf 6E: B1-N1 140, B1-N3, 147, N3-B4 141 pm). Durch Chlor-Wanierung verkürzt sich die BN-Bindung für die N-BH₂-Gruppe beträchtlich und das System stabilisiert sich ($\Delta H_f = -349.0$ kJ/mol).

Die durch kinetische Reaktionskontrolle bedingte experimentelle Produktverteilung zu 6.1 bzw. 6.2 findet durch einen Vergleich der durch MNDO-Berechnungen erhaltenen Bildungswärmen der Halo- bzw. Hydroborierungsprodukte von H₂BX an HB≡NH (als cyclische Diborylamine, wie im Experiment beobachtet), sie unterscheiden sich um max. 5 kJ/mol zugunsten der Hydroborierung, seine Bestätigung.

Die in 6E aufgezeichnete cis-Chloroborierung eines Iminoborans stellt aber nur ein lokales Minimum auf den Energiehyperflächen der Reaktionskoordinate dar. Der Versuch der Geometrieoptimierung von 6E liefert das trans-Chloroborierungsprodukt mit einer Bildungsenthalpie von -366.6 kJ/mol, wodurch die sterischen Wechselwirkungen, die schon an diesem Grundkörper der Diborylamine auftreten, minimalisiert werden. Diese durch die Berechnungen angedeutete Rotationsisomerie wird auch bei der Durchführung der Experimente gefunden. In den ¹¹B-NMR-Spektren der Verbindungen 6.1a,b bzw. 6.2a,b werden neben den Signalen für dreifachkoordiniertes Bor (X = Cl, $\delta^{11}\text{B}$: 25.1(150) bzw. 30.6, d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 142$ Hz für 6.1a bzw. 6.1b) auch Signale im Bereich der vierfachkoordinierten Bor-Atome (X = Cl, $\delta^{11}\text{B}$: -5.9, t, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 125$ Hz bzw. 3.8, d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 155$ Hz für 6.1a bzw. 6.1b), die im relativen Integralverhältnis der Dreifach- zur Vierfachkoordination wie 1:1 stehen, gefunden. Nach cis-Addition erfolgt also Isomerisierung zum trans-Produkt unter koordinativem Ringschluß.

Bedingt durch den größeren Atom-Radius von Brom ($117 \text{ pm}^{99)}$) im Verhältnis zum Chlor und der längeren BBr-Bindung (um 14 pm gegenüber der BCl-Bindung⁹⁹⁾) sollte man bei der Umsetzung von 1 mit H_2BBr mit einem noch höheren Bromoborierungsanteil als im Falle der Chloroborierung rechnen können. Das Experiment spricht aber dagegen. Es werden 50%-Halogenwanderung beobachtet.

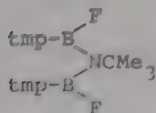
6.2 Umsetzungen mit Aminobordifluoriden

Die Bor-Fluor-Bindung gehört mit $643.7 \text{ kJ/mol}^{65)}$ zu den stärksten Bindungen des dreifachkoordinierten Bors. Sie ist durch eine starke π -Bindung gekennzeichnet. Demgegenüber ist die Bor-Stickstoff-Bindung um ca. $300 \text{ kJ/mol}^{121)}$ schwächer. Unter Berücksichtigung der im Vergleich mit F^- größeren Basizität von R_2N -Gruppen und der längeren BN-Bindung⁹⁹⁾ sollten Aminodifluorborane mit 1 unter Aminoborierung reagieren. Da Aminodifluorborane leicht dimerisieren¹¹⁰⁾, dürften die Voraussetzungen für eine Reaktion mit 1 gegeben sein.

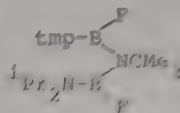
Die Umsetzung von Diisopropylaminobordifluorid mit 1 führt zu 6.7; sie war nach 4 d Rühren bei Zimmertemperatur ^{11}B -NMR-spektroskopisch abgeschlossen ($\delta^{11}\text{B}$: 25.2). Mit dem nukleophilen Angriff des Iminoborans 1 am Aminobordifluorid geht ein Verlust an π -Bindungsenergie des R_2NBF_2 -Partners einher¹¹¹⁾. Aufgrund von isolierbaren vergleichbaren Verbindungen $\text{R}_2\text{N}(\text{R}'_3\text{N})\text{BF}_2^{116)}$ zeichnet sich dieses Lewis-Säure-Base-Addukt dennoch durch eine gewisse Stabilität aus. Aus dieser Adduktstufe heraus wird die Fluor-Wanderung zum zweifachkoordinierten

Bor-Atom beobachtet. Die dafür zu formulierende Fluor-Brücke zwischen den beiden Bor-Atomen wird auch in Substituentenaustauschreaktionen zweier Boran-Spezies BX_3 und BY_3 gefordert¹¹²⁾. Die damit zum Ausdruck kommende große Basizität des Fluor-Atoms¹¹³⁾, die diejenige des Amino-Substituenten zu übertreffen scheint, wird wahrscheinlich durch den großen sterischen Anspruch der Substituenten am den Stickstoff verzerrt.

Wird der sterische Anspruch im Amino-Rest von R_2NBF_2 noch weiter vergrößert, wie im Falle von $tmpBF_2$, so ist mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß in Hexan für die Fluoroborierung erforderlich.



6.6

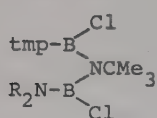


6.7

6.3 Umsetzungen mit Aminobordichloriden

Die in den Borchloriden verringerte π -Wechselwirkung zwischen Bor und Chlor im Vergleich mit Bor und Fluor¹¹¹⁾ ist für (Diälylamin)-borhalogenide bestens belegt¹¹⁴⁾. Daher sind R_2NBF_2 -Verbindungen stärkere Lewis-Säuren als diejenigen von R_2NBF_2 . Im Gegensatz zu $tmpBF_2$ reagiert $tmpBCl_2$ mit 1¹¹⁵⁾ problemlos bei Raumtemperatur innerhalb von 3 h zum Chloroborierungsprodukt 6F. Überraschenderweise bewirkt eine Verringerung des sterischen Anspruches im Amino-Substituenten beim Übergang vom Tetramethylpiperidino- zum Diisopropylamino- bzw. Diethylaminobordichlorid nicht eine Verzerrung der Re-

ktionszeiten. Diese Umsetzungen sind erst nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur abgeschlossen. Ein vergleichbares Ergebnis fand man beim Halogenaustausch zwischen R_2NBX_2 und R_2NBY_2 . Die Dimethylamino-Verbindungen reagieren langsamer als die Diethylaminoborhalogenide ¹¹⁷). Aufgrund der mit den π -Ladungsdichten korrelierbaren chemischen Verschiebungen im ^{11}B -NMR-Spektrum ¹⁰⁰) liegt in $tmpBCl_2$ mit 33.0 ppm ¹¹⁸) (Et_2NBCl_2 , $^iPr_2NBCl_2$ bei 30.5 ²³) ein stärker saures Bor-Zentrum vor. In den mit 1 entstehenden Diborylaminen (6F, 6.8 und 6.9) wird die unterschiedliche Fähigkeit der Amino-Substituenten zum Aufbau von BN - π -Bindungen durch die ^1H -NMR-Spektren belegt. Während in

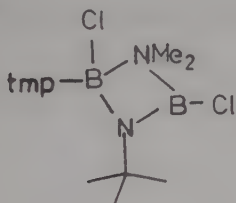


$R_2N =$	tmp	$^iPr_2N$	Et_2N	Me_2N
	<u>6F</u>	<u>6.8</u>	<u>6.9</u>	<u>6.10a</u>

6F nur ein leicht verbreitertes Signal für die Wasserstoff-Resonanzen H_{6,7} des tmp -Restes auftreten ¹¹⁹), liegen in 6.8 und 6.9 zwei gut voneinander getrennte Signale vor. Daneben weisen die verdoppelten Signale des anderen Amino-Substituenten in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf "eingefrorene" Rotationen um die BN -Bindungen hin.

Eine weitere "Verkleinerung" des Amino-Substituenten liefert (Dimethylamino)bordichlorid. Seine Umsetzung mit 1 liefert in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan überwiegend das acyclische Diborylamin 6.10a. Bei Verwendung des polareren Lösungsmittels Chloroform tritt zusätzlich zu dem ^{11}B -NMR-Signal für 6.10a ein Resonanzsignal für vierfach-

koordiniertes Bor auf (6.7 ppm; $h\ 1/2 = 28\text{ Hz}$). Diese Resonanz wird dem cyclischen Produkt 6.10b ($\sim 20\%$) zugeordnet, welches in einem polareren Medium besser stabilisiert wird. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt diese Zuordnung (siehe Kap. 6.5.1.3).

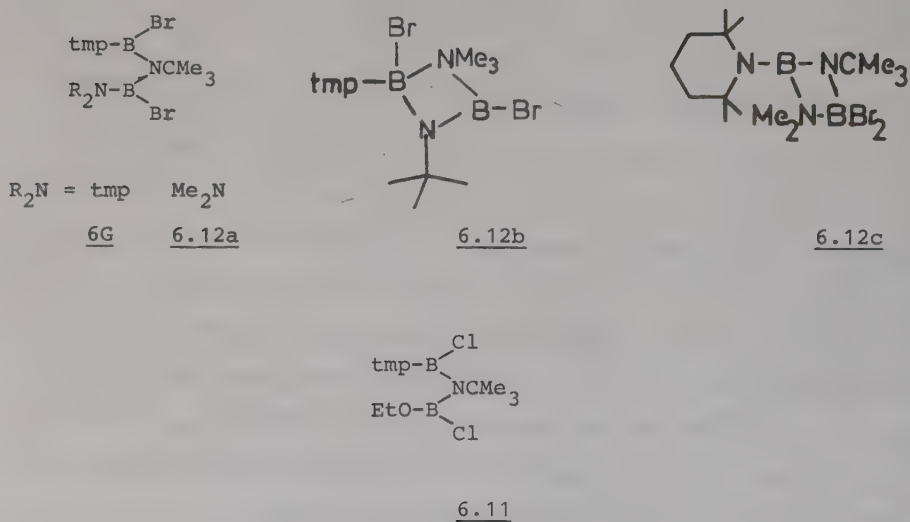


6.10b

6.4 Umsetzungen mit einem Aminobordibromid und Ethoxydichlorboran

Durch das noch voluminösere Halogen Brom (im Verhältnis zum Chlor ⁴⁷⁾) wird die Umsetzung des Iminoborans 1 mit tmpBBR_2 gegenüber der von tmpBCl_2 verzögert, liefert aber dennoch unter Bromoborierung das entsprechende Diboryamin 6G¹¹⁹⁾. Die sterische Entlastung im (Dimethylamino)bordibromid im Verhältnis zu 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-dibromboran führt in konzentrierter Lösung zum dimeren Aminoboran¹²²⁾. Befinden sich aber andere Nukleophile wie 1 in Lösung, so können diese starken Elektrophile damit Lewis-Säure-Base-Addukte ergeben¹¹⁰⁾. Das schwache Nukleophil 1 reagiert unter Bromoborierung rasch zu 6.12a ab. In den ^{11}B -NMR-Spektren tritt aber neben dem typischen Signal für das Bromoborierungsprodukt 6.12a ($\delta^{11}\text{B}$: 29.7 ppm) ein weiteres Signal bei 0.1 ppm im Bereich der Koordinationszahl vier

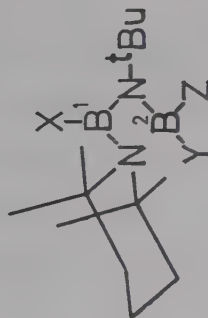
des Bors auf²³⁾. Da sich die ^{11}B -NMR-Daten von tmp-substituierten Brom-Boranen nicht signifikant voneinander unterscheiden ($\delta^{11}\text{B}$: tmpBBr₂, 26.5¹⁾; 5.5, 25.6; (tmpB(Br))₂NCMe₃, 29.3¹¹⁹⁾) wird durch die ^{11}B -NMR-Resonanz bei 0.1 ppm, das ^{13}C -NMR-Spektrum (drei Peaks für C3 bei 18.1, 17.9 und 16.2 ppm) sowie das ^1H -NMR-Spektrum (drei Signale im Me₂N-Bereich um 2.5 ppm) das Vorliegen von drei Verbindungen angedeutet. Neben dem acyclischen 6.12a (dessen eindeutige Zuordnung im ^{13}C -NMR-Spektrum möglich war¹¹⁹⁾) liegt auch die cyclische über Me₂N-verbrückte Verbindung 6.12b bzw. das "Cycloaddukt" von Me₂NBBr₂ an 1 (6.12c) vor.



Die Ergebnisse der Umsetzung von Ethoxydichlorboran mit 1 sind mit jenen der Umsetzung von 1 mit Dichlorboran vergleichbar, d. h. es wird ausschließlich Chlortransfer zu 6.11 ($\delta^{11}\text{B}$: 30.6 und 26.2) beobachtet.

Tabelle 6.1: ^{11}B -NMR-Daten der acyclischen Bis(aminoboryl)amine (in ppm); Halbhöhenbreiten () in

Hz; LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = CDCl_3



$\delta^{11}\text{B}$

		B ₁	B ₂	LM
X=Y=F	Z=tmp	6.6	25.3 (325)	2
X=Y=F	Z=N ⁱ Pr ₂	6.7	25.2 (262)	1
X=Y=Cl	Z=N ⁱ Pr ₂	6.8	30.8 (200)	2
X=Y=Cl	Z=NEt ₂	6.9	31.2 (245)	2
X=Y=Cl	Z=NMe ₂	6.10a	31.1 (180)	1
X=Y=Cl	Z=OEt	6.11	26.2 (226)	1
X=Y=Br	Z=NMe ₂	6.12a	29.7 (175)	2

6.5 Spektroskopische Charakterisierung

6.5.1 NMR-Spektren

6.5.1.1 ^{11}B -NMR-Spektren

Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert für die N_2BCl -Einheit in 6.1a (25.1 ppm) liegt im Verhältnis zu demjenigen des BCl_3 -Adduktes an 1 um fast zwei ppm bei höherem Feld, da das vierfachkoordinierte Bor-Atom schwächer elektro-negative Substituenten trägt. Dies führt für das ^{11}B -NMR-Signal des vierfachkoordinierten Bor-Atoms im Vergleich mit dem BH_3 -Addukt an 1 zu einer Hochfeld-Verschiebung um 1.5 ppm (Tab. 5.4). Das Br-tragende Bor-Atom in 6.2a zeigt hingegen eine Tieffeld-Verschiebung von 4 ppm gegenüber dem analogen Bor-Atom im BBr_3 -Addukt an 1 (5.5). Eine Verschiebung um 6 ppm zu höheren Frequenzen wird auch im vierfachkoordinierten Bor-Atom im Verhältnis zu dem in 5.1 gefunden (2.4 bzw. -4.4 ppm). Diese Tieffeldlage der Br-tragenden Verbindung 6.2a im Verhältnis zur Hochfeld-Verschiebung der Cl-substituierten Verbindung 6.1a findet in unterschiedlichen BN-Wechselwirkungen durch sterische Einflüsse seine Erklärung.

Die cyclischen Hydroborierungsprodukte (6.1b und 6.2b) der Monohalogenborane zeigen ^{11}B -NMR-Signale zu tieferem Feld im Vergleich mit den entsprechenden Bor-Atomen in 5.1 oder 5.5 (Tab. 5.4). Dies entspricht dem Gang von $\delta^{11}\text{B}$ in $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{BH}_2\text{X}$ -Verbindungen verglichen mit $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ ²³⁾.

In den Hydroborierungsprodukten der Umsetzungen von 1 mit tmpBH_2 bzw. Me_2NBH_2 (6.3 bzw. 6.4) wird im Vergleich mit den Additionsprodukten der Organodiborane an das Aminoiminoboran 1 (3.1 - 3.3 und 4.1) eine leichte Hochfeld-Verschiebung für die Bis(amino)bor-Einheit gefunden (34.2 bzw. 32.9 im Vergleich zu 36.1 ppm in 3.2 (Tab. 3.2)). In den Bis(aminoboryl)aminen werden die Bor-Atome samt und sonders besser abgeschirmt als in den Aminodiborylaminen.

Tert-Butylamino(fluor)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran zeigt eine ^{11}B -NMR-Verschiebung von 23.5 ppm¹⁾. Die sterische Belastung in 6.6 und 6.7 führt zu einem Abschirmungsverlust von 2 ppm (25.3 bzw. 25.2 ppm). Wesentlich kleiner sind die Tieffeld-Verschiebungen ($\Delta = 0.2 - 1.2$ ppm) der Chlorverbindungen 6.8 - 6.10a im Verhältnis zu tert-Butylamino(chlor)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran, 8.7 ($\delta^{11}\text{B}$: 30.6) als Bezugsverbindung. Ursache dafür dürfte sein, daß in diesen Fällen die Konformationsänderungen wegen des größeren Cl-Atoms geringer als in den Fluor-Verbindungen sind. Gleiches gilt für die Bromverbindung 6.12a im Vergleich mit tert-Butylamino(brom)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran ($\Delta\delta^{11}\text{B} = 2.2$ ppm)²³⁾ (Tab. 6.1).

6.5.1.2 ^1H -NMR-Spektren

Die Zuordnung der ^1H -NMR-Spektren der Isomerengemische 6.1 und 6.2 kann eindeutig nur für die tert-Butylamino-Gruppe als intensivste Signale getroffen werden. Wie für die cyclischen Diborylamine mit C_s - und C_1 -Symmetrie gefordert wird, treten insgesamt sechs

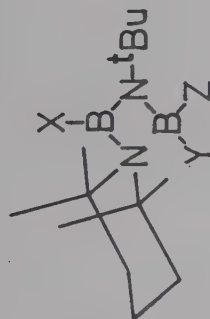
Resonanzen für H_{6,7} auf (Tab. 5.5).

In den Bis(aminoboryl)aminen 6.3, 6.6 und 6.7 (Tab. 6.2; aus 1 und tmpBH₂, tmpBF₂ und ⁱPr₂NBF₂ erhalten) werden für die tmp-ständigen Methylgruppen entweder nur eine verbreiterte Resonanz (6.3 und 6.7) oder eine geringe magnetische Inäquivalenz von H_{6,7} (in 6.6) festgestellt. Die Ausbildung geringerer BN-π-Bindungsanteile wird von uns durch die Anwesenheit von drei N-Atomen auf zwei B-Atome erklärt. In den Verbindungen 6.7 - 6.9 liegen zwei unterschiedlich große Dialkylamino-Liganden (tmp auf der einen Seite, ⁱPr₂N bzw. Et₂N auf der anderen Seite) vor. Eine Resonanz für H_{6,7} in 6.7 weist auf eine freiere Rotation um die tmpB-Bindung im Verhältnis zu Aminoboranen⁷⁴⁾⁷⁵⁾ hin; zwei weit voneinander getrennte Septetts für die iso-Propylgruppen (2.95 und 3.93 ppm) deuten darauf hin, daß der kleinere Amino-Substituent vermehrt BN-π-Bindungsanteile aufbaut. Beim voluminöseren Chlor in Verbindung 6.8 wird durch zwei Signale für H_{6,7} (1.35 und 1.38 ppm) auf eine gehinderte Rotation um die tmpB-Bindung hingewiesen. Beim sterisch weniger anspruchsvollen Et₂N-Rest in 6.9 nimmt der magnetische Unterschied von H_{6,7} (1.29, 1.36 ppm (Tab. 6.2)) zu. Wir erklären dies durch erhöhte BN-π-Bindungsanteile in der Et₂NB-Bindung, die die freie Rotation der tmpB-Bindung einschränkt.

6.5.1.3 ¹³C-NMR-Spektren

Auffällig ist die unterschiedliche Signalform für die ¹³C-Signale der Methylgruppen der Me₂N-Einheit in 6.10a bzw. 6.10b. Dies ist der wichtigste Hinweis darauf, daß der Dimethylamino-Stickstoff und nicht der tmp-Stickstoff für die Ringbildung beansprucht wird. Das

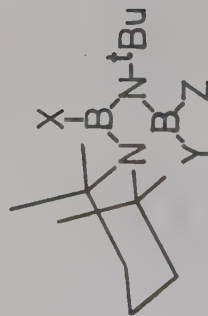
Tabelle 6.2: ^1H -NMR-Daten der acylischen Bis(aminoboryl)amine (in ppm); LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = CDCl_3



$\delta^1\text{H}$

		H3	H2,4	H6,7	CMe_3	LM
$\text{X}=\text{Y}=\text{F}$	$\text{Z}=\text{tmp}$	1.51	1.56	1.33	1.34	2
$\text{X}=\text{Y}=\text{F}$	$\text{Z}=\text{N}^i\text{Pr}_2$	1.51		1.40		1
$\text{X}=\text{Y}=\text{Cl}$	$\text{Z}=\text{N}^i\text{Pr}_2$	1.58	1.75	1.35	1.38	2
$\text{X}=\text{Y}=\text{Cl}$	$\text{Z}=\text{NEt}_2$	1.48	1.68	1.29	1.36	2
$\text{X}=\text{Y}=\text{Cl}$	$\text{Z}=\text{NMe}_2$	^1H -NMR-Spektrum nicht interpretierbar				
$\text{X}=\text{Y}=\text{Cl}$	$\text{Z}=\text{OEt}$	1.56	1.87	1.29	1.51	1
$\text{X}=\text{Y}=\text{Br}$	$\text{Z}=\text{NMe}_2$	^1H -NMR-Spektrum nicht interpretierbar				

Tabelle 6.3: ^{13}C -NMR-Daten der acyclischen Bis(aminoboryl)amine (in ppm); LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = CDCl_3



$\delta^{13}\text{C}$

		C1,5	<u>CMe₃</u>	C2,4	C6,7	<u>CMe₃</u>	C3	LM
X=Y=F	Z=tmp	<u>6.6</u>	53.0	38.3	31.9 32.0	32.5	16.4	2
X=Y=F	Z=N ⁱ Pr ₂	<u>6.7</u>	56.3	37.6	31.8	31.9	17.4	1
X=Y=Cl	Z=N ⁱ Pr ₂	<u>6.8</u>	51.8 52.2	37.1 37.2	a)	32.6	18.2	2
X=Y=Cl	Z=NEt ₂	<u>6.9</u>	51.8 52.2	37.2	b)	32.4	18.2	2
X=Y=Cl	Z=NMe ₂	<u>6.10a</u>	56.6	36.8	27.3 30.3	30.9	17.8	2
X=Y=Cl	Z=OEt	<u>6.11</u>	54.0	37.8	29.6 31.6	30.6	16.2	1
X=Y=Br	Z=NMe ₂	<u>6.12a</u>	57.8	40.7	31.2	32.3	17.9	2

a) 4 Signale: 29.9, 30.4, 31.5, 31.6 b) 4 Signale: 29.9, 30.6, 31.3, 31.6

Signal bei 41.0 ppm für die Me_2N -Gruppe ist durch das Quadrupolmoment des benachbarten Stickstoffs⁴⁸⁾ sowie durch die Stickstoff-Inversion⁴⁷⁾ stark verbreitert. Diese Effekte kommen bei der Ringbildung durch Erhöhung der Koordinationszahl zum Ammonium-Stickstoff nicht zum Tragen, daher ist das Signal bei 43.6 ppm für die verbrückende Dimethylamino-Gruppe in 6.10b scharf. Auch die Tieffeld-Verschiebung dieses Signal von 41.0 auf 43.6 ppm bestätigt die induktive Abnahme der Elektronendichte am Stickstoff. Die im Vergleich zu 6.10b stärkere Aufspaltung der Methylkohlenstoffe C6,7 in 6.10a (32.0, 33.2 ppm in 6.10b und 27.3, 30.3 ppm in 6.10a) wird als Folge dieser gehinderten Rotation um die benachbarte BN-Bindung interpretiert. Daraus resultiert auch eine Tieffeld-Verschiebung der Resonanzen für C1,5 in 6.10a (56.6 ppm) im Vergleich mit 6.10b (51.1 ppm; Tab. 6.3 und 3.9).

6.5.1.4 ^{19}F -NMR-Spektren

6.6 zeigt eine ^{19}F -Resonanz bei -70.7 ppm. Sie liegt im Vergleich zu anderen Bis(amino)fluorboranen wie B-Trifluorborazinen um 44 ppm¹⁸³⁾ bei höherem Feld, im Vergleich mit Silylamino-Verbindungen mit $\Delta = 90$ ppm ($\text{FB}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ ¹⁶⁶⁾ bei tieferem Feld. Sterisch wenig beanspruchte Bis(dialkylamino)borfluoride zeigen ^{19}F -Resonanzen bei ca. -130 ppm¹⁹⁷⁾, sie liegen also im Verhältnis zu 6.6 bei höherem Feld. In den beiden Insertionsprodukten von 1 mit SiF_4 liegt das Fluor-Signal bei -59.9 bzw. -74.0 ppm²⁰⁾ (N_2BF -Signal).

6.5.1.5 IR-Spektren

Die in $[\text{tmpB}(\text{Cl})]_2\text{NCMe}_3$ beobachtete BN-Valenzschwingung bei 1460 cm^{-1} ¹¹⁹⁾ entspricht einer festeren Bindung als in 6.9 (1440 cm^{-1}) und ist mit der in 6.8 vergleichbar. Bei sterisch anspruchsloseren Bis(amino)borhalogeniden werden die BN-Valenzschwingungen bei höheren Wellenzahlen gefunden ¹²⁰⁾. Die in den NMR-Experimenten gewonnenen Daten sind mit den schwächeren BN-Bindungen konsistent.

6.5.3 Massenspektren

Im Massenspektrum von 6.3 wird nur die Masse 222, also 1^+ , als schwereres Fragment aufgefunden. Im analogen Fluor-Produkt 6.6 ist die höchste Masse das Fragment mit $m/e = 328$, das durch Abspaltung von Fluor und dreimaligem Methylverlust aus dem Molekülion entsteht. Erst in der Chlor-Verbindung 6.8 wird das Molekülion ($m/e = 403$) nachweisbar. Aber auch hier erfolgt sehr leicht eine Halogenabspaltung. Auch der sterisch anspruchsvolle Tetramethylpiperidino-Rest wird zur Entlastung des Systems abgespalten. Diese verhindert, daß die sterisch stark beanspruchten Verbindungen 6.3 und 6.6 unzerlegt in die Gasphase gelangen. Je kleiner der Amino-Substituent, wie z. B. in 6.9, desto höher ist der prozentuale Anteil am Molekülpeak. Auch in 6.9 spalten die größten Substituenten (Chlor, Tetramethylpiperidin) im Fragmentierungsschema früh ab.

7. Umsetzung von (tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran, $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, mit Boranen des Typs Y_2BX

7.1 Vorbemerkungen

Im Kapitel 6 wurde die Einwirkung von Boranen YBX_2 auf 1 beschrieben. Es konzentrierte sich auf Monohalogenborane und Mono(dialkyl)-aminodihalogenborane. Da sich die Chemie der Dihalogenborane signifikant von jener der Monohalogenborane unterscheidet¹²³⁾, werden diese beiden Reaktionspartner für das Aminoiminoboran 1 in zwei verschiedenen Kapiteln abgehandelt. Gleiches gilt für Aminoborhalogenide, Alkoxy- und Methylthioborhalogenide.

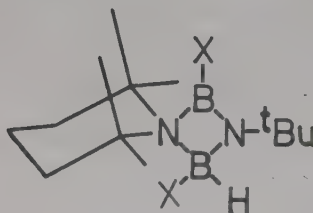
7.2 Umsetzungen mit Boran-Derivaten

7.2.1 Umsetzungen mit Dihalogenboranen

In den Dihalogenboranen liegen sehr elektrophile Bor-Atome vor. So weist z. B. das Bor in HBCl_2 eine positive Ladung von $0.97 e^{94)}$ auf und entspricht damit fast der Acidität des Trichlorborans (B-Ladungsdichte von $1.21 e^{94)}$). Eingesetzt für Umsetzungen mit 1 wurden HBCl_2 und HBBR_2 als Dimethylthioether-Addukte.

Bei den Umsetzungen von $\text{HBX}_2 \cdot \text{SMe}_2$ mit dem Iminoboran 1 entstehen in 2 d quantitativ bei Raumtemperatur 7.4 ($\text{X} = \text{Cl}$) und 7.5 ($\text{X} = \text{Br}$). Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen je ein Signal für Bor der Koordinationszahl drei ($\delta^{11}\text{B}$: 25.1 für 7.4 bzw. 22.5 für 7.5) bzw. ein Dublett im vierfachkoordinierten Bereich ($\delta^{11}\text{B}$: 3.5, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 148 \text{ Hz}$ für 7.4 bzw. 0.8, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 155 \text{ Hz}$ für 7.5) im Verhältnis 1:1. Diese

größere Selektivität im Vergleich zu den Umsetzungen mit Monohalogenboranen sagen auch MNDO-Berechnungen voraus. Aus der Primär-Adduktstufe von HBCl_2 an Methylimino(amino)boran wird Chloroborierung im Vergleich zu Hydroborierung begünstigt¹⁹⁾. Daß die erhaltenen Verbindungen 7.4 und 7.5 der kinetischen Kontrolle dieser Haloborierungsreaktionen entspringen, wird durch einen Vergleich der durch MNDO-Rechnungen erhaltenen Bildungsenthalpien der entsprechenden cyclischen Halo- bzw. Hydroborierungsprodukte ($\text{HBX}_2 + \text{HB}=\text{NH}$) belegt. Diese unterscheiden sich um weniger als 5 kJ/mol zugunsten der Hydroborierungsprodukte.



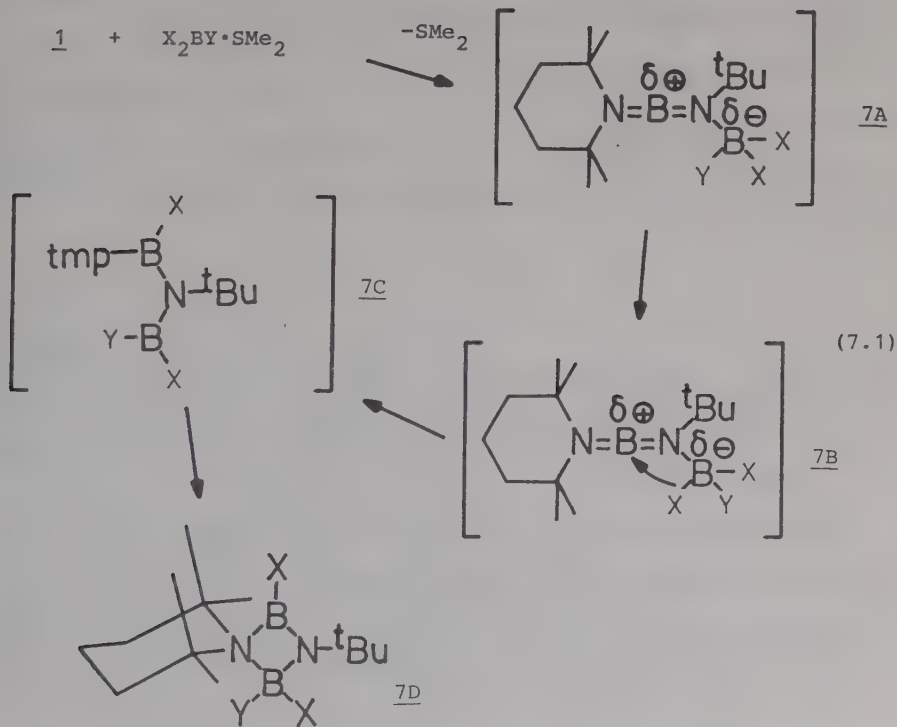
X = Cl 7.4

X = Br 7.5

Mit Hilfe der in Tab. 7.1 angegebenen Ladungsdichten am Bor bzw. dessen Liganden und den ermittelten Produktverteilungen bei den Umsetzungen des Aminoiminoborans 1 mit Halogenboranen wird der Reaktionsablauf einsichtiger. Aus der Lewis-Säure-Base-Adduktstufe 7A kann das Halogen- bzw. Wasserstoff-Atom umso besser unter Wanderung an das zweifachkoordinierte Bor-Atom abreagieren, je mehr negative Ladung ihm für die Brückenfunktion (hier X) zur Verfügung steht. Im BCl_3 - bzw. HBCl_2 -Addukt verfügen die Chlor-Atome über eine höhere Elektronendichte als im H_2BCl -Addukt, wodurch dieser besser mit den p-Orbitalen des zweifachkoordinierten Bor-Atoms wechselwirken.

Tabelle 7.1: Vergleich der Ladungsdichten q von in Halogenboranen anwesenden Gruppierungen mit den Produktverteilungen bei Reaktion mit 1

<u>1</u>	+	BH ₃	H ₂ BCl	HBCl ₂	BCl ₃
q_B		0.495	0.724	0.969	1.208
q_H		-0.165	-0.209	-0.249	/
q_{Cl}		/	-0.307	-0.360	-0.403
Anzahl der Produkte		mehrere	2	1	1

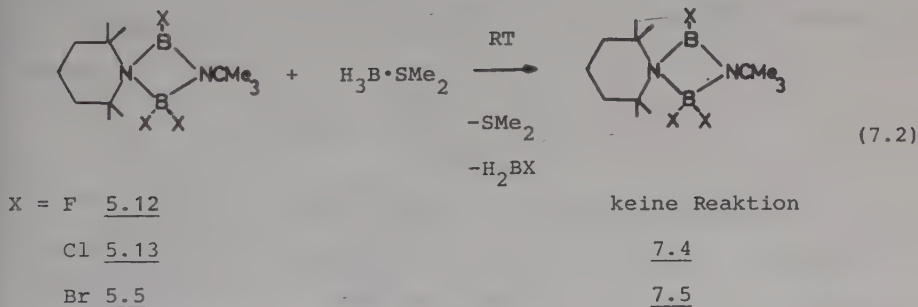


Durch Wanderung des Chlors und Bildung des acyclischen Diborylamins 7C wird nach (7.1) das hohe Dipolmoment der Primäraddukt-Stufe 7A reduziert. Durch die hohe Ladungsdichte am Bor-Atom in BCl_3 bzw. HBCl_2 wird trotz der Einführung des tert-Butylamino-Restes noch ein hoher elektropositiver Charakter in der NBX_2 - bzw. NB(H)X -Gruppierung auftreten. Dieses Lewis-acide Zentrum wird durch nukleophilen Angriff des Tetramethylpiperidins darauf unter Bildung von 7C stabilisiert. Diese Reaktionssequenz liefert die Haloborierungsprodukte 5.5 und 7.4. Nimmt der Unterschied der Elektronendichten auf dem Chlor- bzw. Wasserstoff-Atom ab, wie im Falle des Monochlorborans (negative Ladungsdichte von 0.307 bzw. 0.209), so muß aufgrund der kleinen Elektronegativität des Wasserstoffs ein bedeutend größerer "Atom"-Radius dafür berücksichtigt werden. Damit kommt unter Einbeziehung eines BB-Abstandes von $240 \text{ pm}^{19)}$ in der Adduktstufe 7A und eines "Hydridionen"-Radius von 140 pm auch die Hydroborierungsreaktion zum Tragen, die bei H_2BX -Reaktionen auch statistisch begünstigt ist.

7.2.2 Substitutionsreaktionen an 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-1,3,3-trihalogen-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan mit $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$

Die trifluorierte Spiro[3.5]nonan-Verbindung 5.12 zeigt nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur eines 1:1-Gemisches mit $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ im ^{11}B -NMR-Spektrum nur die Signale von 5.12 bei 3.5 und 21.3 ppm (Tab. 5.4) und -19.7 ppm für $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$. In Anbetracht der gut ablaufenden Substi-

tutionsreaktionen am trichlorierten bzw. tribromierten Spiro[3.5]nonon 5.13 bzw. 5.5 mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ ¹⁹⁸⁾ nach (7.2) muß der Grund für die verhinderte Reaktion von 5.12 mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ in der BF-Bindungsstärke gesucht werden⁶⁵⁾, da auch BF_3 mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{THF}$ keinen Substituentenaustausch zeigt. Bei der Reaktion von 5.13 bzw. 5.5 mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ wird ein Halogen gegen den hydridischen Wasserstoff in BH_3 ausgetauscht, wobei 7.4 bzw. 7.5 anfallen.



7.2.3 Umsetzungen mit Bis(amino)boranen

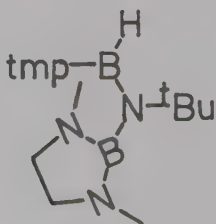
Untersucht wurde die Einwirkung von drei Boranen mit dem Strukturelement HBN_2 , nämlich Bis(dimethylamino)boran, 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin und 1,3,5-Trimethylborazin.

Im monomeren $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ liegt ein leicht verdrehtes $\text{HB}(\text{NC}_2)_2$ -Bindungssystem vor¹¹⁴⁾. Die Lage der π -Banden im He(I)-Photoelektronen-Spektrum (7.9 für $\pi(\text{nb})$ bzw. 10.5 eV für $\pi(\text{b})$ ¹¹⁴⁾) weisen auf eine gute elektronische Absättigung des Bor-Atomes hin, die durch die

Hochfeldlage der Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum²³⁾ bestätigt wird. Ähnlich $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ ist $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ ein schwaches Elektrophil. Seine Umsetzung mit 1 verläuft bei Raumtemperatur nicht ab. Es wird nur die langsame Dimerisierung zu 2 beobachtet. Tropft man aber das Iminoboran 1 sehr langsam zu einer unter Rückfluß stehenden Lösung des Bis(dimethylamino)borans in Hexan, so findet eine Hydroborierung zu 7.1 statt.

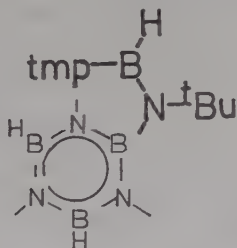


Acider als $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ ist sein cyclisches Pendant, das 1,3-Dimethyl-1.3.2-diazaborolidin¹²⁵⁾. Dies geht aus seinem $\delta^{11}\text{B}$ -Wert²³⁾ und seinem Photoelektronen-Spektrum ($\pi(\text{nb})$ 7.55 bzw. $\pi(\text{b})$ 11.9 eV¹⁸⁰⁾) hervor. Dementsprechend reagiert es mit dem Iminoboran 1 bereits in 3 d bei Raumtemperatur zum Hydroborierungsprodukt 7.2. Die leichte Bildung des Produktes 7.2 wird auch durch NBN-Bindungswinkel von 108° im Diazaborolidin begünstigt, der ideal für die Primäraddukt-Bildung durch das Iminoboran ist.



7.2

Für 1,3,5-Trimethylborazin folgt aus dem He(I)-Photoelektronen-Spektrum (erstes IP bei 8.99 eV¹²⁹⁾) eine gewisse Aromatizität¹¹¹⁾. Das HOMO besitzt π -Charakter¹³⁰⁾. Dennoch reagiert dieses Borazin mit dem Iminoboran 1 langsam unter Hydroborierung zu 7.3. Dadurch wird die Symmetrie des Borazin-Gerüsts erniedrigt, so daß in dem neuen Molekül insgesamt vier Bor-Atome magnetisch inäquivalent werden. Bedingt durch ähnliche chemische Umgebung wird allerdings nur ein schlecht aufgelöster Signalberg im ¹¹B-NMR-Spektrum registriert. Der Strukturbeweis ist aber leicht mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie zu führen.

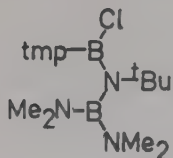


7.3 Umsetzungen mit Bis(amino)halogenboranen

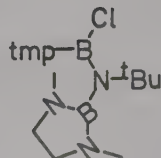
In Bis(dialkylamino)chlorboranen liegen im Gegensatz zu ihrem Wasserstoff-Grundkörper stärker verdrillte R₂N-Gruppen vor¹¹⁴⁾¹³²⁾. Daher sind sie, auch durch den induktiven Effekt des Chlor-Atoms bedingt, stärkere Lewis-Säuren, wie etwa die Reaktion mit Pyridin zeigt. Dennoch schirmen zwei R₂N-Gruppen das Bor-Atom sterisch gut ab. Liegen wie im tert-Butylamino(chlor)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran oder Chlor-bis(diisopropylamino)boran sehr sperrige R₂N-Gruppen vor, so erfolgt keine Reaktion mit 1. Es erfolgt lediglich die bekannte Dimerisierung von 1 zum Diazadiboretidin 2. Reduziert

man jedoch die sterisch bedingte Abschirmung des Bors, z. B. durch Einsatz von Chlor-bis(dimethylamino)boran so erfolgt glatt, wenn auch langsam eine Chloroborierung zu 7.6. Das Auftreten von breiten Resonanzsignalen für die Dimethylamino-Gruppe im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum deutet keine sterische Wechselwirkung der Me_2N -Gruppe mit N_2BCl an und spricht für freie Rotation um die Me_2NB -Bindung.

Analog verhält sich auch das cyclische Pendant 2-Chlor-1,3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin. Bedingt durch seine größere Elektrophilie (siehe Kap. 7.2.2¹²⁵) reagiert es rascher (in 24 h im Verhältnis zu 48 h für 7.6) mit 1, wobei 7.7 entsteht.



7.6



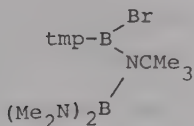
7.7

Die Lewis-acidere Chlor-Verbindung¹¹⁴⁾ reagiert auch rascher ab als das 1,3-Dimethyl-1.3.2-diazaborolidin (3 d zu 7.2). 7.7 zeigt im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum nur je ein Signal für das Diazaborolidin-System (im Gegensatz zu 7.2), wie es für eine planare Struktur gefordert wird¹³¹⁾.

Ein Vergleich der ^{11}B -NMR-chemischen Verschiebungen von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin (27.6 ppm) und Bis(dimethylamino)-chlorboran (27.9 ppm²³⁾) eignet sich nur bedingt zur Aussage über das unterschiedliche Akzeptor-Verhalten, da wegen der Ringspannung

in borhaltigen Fünfring-Systemen $\delta^{11}\text{B}$ bei tieferem Feld liegt als in spannungsfreien Borheterocyclen¹³²⁾. Daß die BCl-Bindung beim Übergang von BCl_3 zu Bis(amino)chlorboranen schwächer und polarer¹³³⁾ wird, kann man aus den BCl-Bindungslängen ablesen (BCl_3 : 174.2 pm¹³⁴⁾, Me_2NBCl_2 : 177.0 pm¹³⁵⁾, $\text{ClB}(\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2)_2$: 177.0 pm¹³¹⁾) und an den ^{35}Cl -NMR-Resonanzen erkennen (300 bzw. 152 bzw. 71 ppm¹³²⁾). Dieser stärker werdende BCl-Bindungscharakter begünstigt die Chloroborierung. Die große Stabilität von 7.7 wird auch durch den mit 28 rel. Prozent hohen Anteil des Molekülpeaks im Massenspektrum und der Lage der BN-Valenzschwingungen (1500 cm^{-1}) angezeigt.

Brombis(dimethylamino)boran reagiert mit 1 in 3 d bei Raumtemperatur unter Bromoborierung zu 7.11. Die im Vergleich mit $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ um ~30% längere Reaktionszeit der Bromverbindung entspricht aber dem Unterschied in der Reaktivität von tmpBBR_2 und tmpBCl_2 .



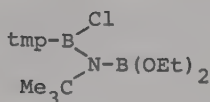
7.11

7.4 Umsetzungen mit Bis(chalcogeno)chlorboranen

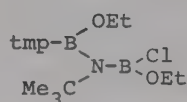
Beim Übergang von Dichlor(methoxy)boran zu Chlor(dimethoxy)boran erfährt das Chlor-Atom wie aus den ^{35}Cl -NMR-Spektren ersichtlich einen hohen Abschirmungsgewinn (um fast 60 ppm); dies entspricht

einer Polaritätszunahme der BCl-Bindung¹³²⁾. Die Hochfeld-Verschiebung des ¹¹B-NMR-Signals von 8 ppm in gleicher Richtung²³⁾ geht vor allem auf starke BO- π -Wechselwirkungen zurück. Aufgrund dieser Betrachtungsweise sollte man bei der Umsetzung von Chlor(diethoxy)boran mit dem Iminoboran 1 eine Chloroborierung beobachten.

Es erfolgt zwar rasche Reaktion, jedoch weist das ¹¹B-NMR-Spektrum danach drei Signale ($\delta^{11}\text{B}$: 31.2, 23.4 und 25.8 ppm im Verhältnis 1:1:2) auf. Diese lassen sich dem Chloroborierungsprodukt 7.8a (31.2 und 23.4 ppm) und dem Ethoxyborierungsprodukt 7.8b (25.8 ppm) zuordnen.



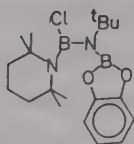
7.8a



7.8b

Es wäre im Zuge der in den vorangehenden Kapiteln diskutierten Ergebnisse nun konsequent, auch das Verhalten des 2-Chlor-1.3.2-dioxaborolans gegenüber 1 zu untersuchen. Dessen Bor-Atom ist aber bereits so acid, daß die Verbindung nicht mehr monomer darstellbar ist, und nur als relativ hochmolekulares Assoziat zugänglich ist¹³⁶⁾. Aus diesem Grund wurde das monomere benzoanellierte System, 2-Chlor-1.3.2-benzodioxaborolan, zur Umsetzung mit 1 verwendet. Das 10π -Elektro-nensystem besitzt den Vorteil einer planaren Geometrie, während das Dioxaborolan in der Gasphase eine verdrehte Gleichgewichtskonformation zeigt¹³⁷⁾¹³⁸⁾.

Bei der Umsetzung von 2-Chlor-1.3.2-benzodioxaborolan mit dem Iminoboran 1 wird ausschließlich das Chloroborierungsprodukt 7.9 gebildet (^{11}B -NMR: zwei Signale bei 16.1 bzw. 29.3 ppm). Zum Zuordnungsvergleich dienen tert-Butylamino(chlor)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran ($\delta^{11}\text{B}$: 30.6) und 2-Dialkylamino-1.3.2-benzodioxaborolane²³⁾ ($\delta^{11}\text{B}$: 23 - 25). Weitere Hinweise auf die Struktur von 7.9 liefern die linienarmen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Falls eine Oxyborierung des Iminoborans 1 erfolgt wäre, würde die Symmetrie des aromatischen Systems so erniedrigt, daß im ^{13}C -NMR-Spektrum sechs Signale dafür gefunden werden sollten²¹⁾. Weiterhin träten auch mehr Signale, als für 7.9 zu erwarten sind, für den tmp-Substituenten auf²¹⁾. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 7.9 zeigt drei Resonanzen für die Benzodioxaborolan-Einheit, was nur bei C_{2v} -Punktsymmetrie dieses Strukturelementes möglich ist⁶⁷⁾. Für jede unterschiedliche Kohlenstoff-Gruppierung des tmp-Substituenten tritt nur ein Signal auf. Nur die Reso-



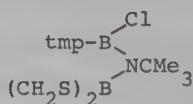
7.9

nanzen der Methyl-Kohlenstoffe weisen zwei gut voneinander getrennte Signale (27.0, 31.4 ppm) auf. Dies bedeutet, daß die tmp-Gruppe senkrecht zur ClBN_2 -Ebene angeordnet sein muß. Im ^1H -NMR-Spektrum unter-

scheiden sich die daran gebundenen Wasserstoffe um mehr als 0.6 ppm. Ein Vergleich der Resonanzen der Wasserstoffe H6,7 in 7.9 und dem BCl_3 -Addukt an 1 zeigt, daß den näher zum Chlor stehenden Wasserstoffen in 7.9 die Resonanz bei 1.69 ppm zuzuordnen ist. Der Hochfeld-Shift der anderen sechs Protonen der Methylgruppen (1.06 ppm) deutet die räumliche Nähe des mit dem magnetischen Anisotropie-Effekt behafteten Aromaten an.

Wie das Kalottenmodell zeigt, wäre eine Oxyborierung aus räumlichen Aspekten äußerst unvorteilhaft. Die darin induzierten Spannungen verhindern schon im Übergangszustand der Reaktion das Einschlagen dieses Reaktionsweges.

Die in den 1.3.2-Dithiaborolanen gegenüber 1.3.2-Dioxaborolanen gesteigerte Elektrophilie wird spektroskopisch durch eine starke ^{11}B -NMR-Tieffeld-Verschiebung (ca. 30 ppm²³⁾) und experimentell durch die stark positive Wärmetönung und Ausfallen des Lewis-Säure-Base-Adduktes bei der Umsetzung von 2-Chlor-1.3.2-dithiaborolan mit dem Iminoboran 1 zu 7.10 ersichtlich. Die beiden im ^{11}B -NMR-Spektrum registrierten Signale bei 48.0 und 31.5 ppm weisen auf die ausschließliche Chloroborierung von 1 hin. Das Vorliegen eines planaren Dithiaborolans wird durch die scharfen Resonanzen der Methylenprotonen bzw. -Kohlenstoffe im ^1H - (2.62 ppm) bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum (36.1 ppm) angedeutet.

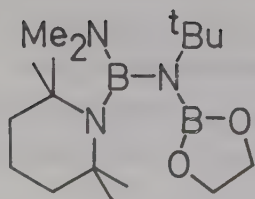
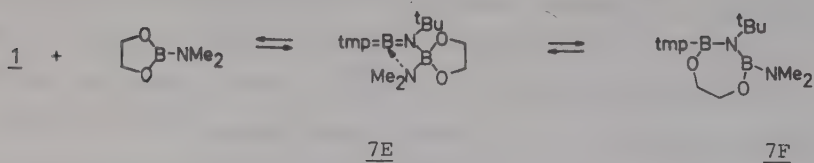


7.5 Umsetzungen mit 2-Dimethylamino-1.3.2-dioxa- bzw. -dithiaborolan

Setzt man 1 mit 2-Dimethylamino-1.3.2-dioxaborolan bei -78°C unter Rühren um, so werden nach zwei Wochen in der Kälte drei Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 31.3, 26.8 und 24.9 ppm (im Verhältnis 1:10:1) beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum werden zwei Signale für die Dimethylamino-Gruppe (2.65 und 2.52 ppm im Verhältnis 8:1) und zwei Signale für die Methylen-Wasserstoffe des Dioxaborolans (3.60 und 3.80, 3.83 (als zwei sich überlagerende Triplets) im Verhältnis 1:8) registriert. Bei Raumtemperatur verläuft die Umsetzung rasch und exotherm. Die ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren zeigen die gleichen Verschiebungen; im ^{11}B -NMR-Spektrum überwiegen aber die Signale bei 31.3 und 26.8 ppm. Durch zwei Resonanzen für C3 im ^{13}C -NMR-Spektrum (17.4 und 19.0 ppm) wird das Vorliegen von zwei Verbindungen angezeigt. Wird das lösungsmittelfreie Gemisch 24 h bei 145°C gehalten, so zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum dimeres Iminoboran 2 ($\delta^{11}\text{B}$: 35.3) und zwei weitere Signale bei 30.9 und 26.0 ppm im Verhältnis 1:1:1. Im ^1H -NMR-Spektrum wird nur je eine Resonanz für die Dimethylamino- (2.52 ppm) bzw. die Ringmethylen-Protonen des Dioxaborolans (3.61 ppm) gefunden. Aus dem Auftreten von 2 folgt, daß die Wechselwirkungen von 1 mit dem Amino-dioxaborolan schwach sind, wodurch die thermische Belastung das Dimer liefert.

Wird daher eine in Hexan unter Rückfluß kochende Lösung des

Dioxaborolan-Derivates äußerst langsam mit einer sehr verdünnten Lösung des Iminoborans 1 in Hexan versetzt, so entsteht quantitativ 7.12, daß unter anderem aufgrund seiner ^{11}B -NMR-Resonanzen (31.0 und 26.3 ppm) als Aminoborierungsprodukt von 1 identifiziert wurde. Im Vergleich mit 2-Chlor-1.3.2-benzodioxaborolan reagiert $\text{Me}_2\text{NB}(\text{OCH}_2)_2$ wesentlich langsamer mit 1, als Folge der guten elektronischen Abschirmung des Bor-Atoms in dieser Verbindung durch $\text{BN}-\pi$ -Bindung. Das Aminoborierungsprodukt 7.12 scheint das thermodynamisch stabilere Produkt zu sein; der Reaktionsweg dorthin ist aber durch eine erhebliche Aktivierungsbarriere ausgezeichnet.

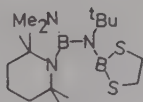


7.12

(7.4)

Bei niedrigeren Temperaturen findet man NMR-spektroskopisch ein zweites Produkt, dem die Struktur 7E zugeordnet wird. Reicht die thermische Energie nicht aus, um aus der Primär-Adduktstufe 7D die Dimethylamino-Gruppe zu transferieren, so entsteht durch kinetische Reaktionskontrolle 7E. Bei Temperaturerhöhung kann die Retroreaktion ablaufen, die das vermehrte Auftreten von 2 erklärt.

Der erhöhte elektrophile Charakter der 1.3.2-Dithiaborolane^{100) 179)} im Vergleich zu 1.3.2-Dioxaborolanen wird durch die Umsetzung von 2-Dimethylamino-1.3.2-dithiaborolan mit 1 bestätigt. Bereits bei ca. 0°C entsteht in exothermer Reaktion das Aminoborierungsprodukt 7.13.



7.13

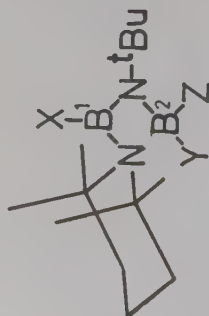
7.6 Spektroskopische Charakterisierung

7.6.1 NMR-Spektren

7.6.1.1 ^{11}B -NMR-Spektren

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von 7.3 kann aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebungen aller vier darin enthaltenen Bor-Atomen keine eindeutige Zuordnung für das Bis(amino)bor-Atom getroffen werden. Die tmp(RN)BH-Gruppe in 7.2 ($\delta^{11}\text{B}$: 31.2) zeigt im ^1H -gekoppelten Spektrum ein Dublett mit einer BH-Kopplung von 148 Hz (Tab. 3.2).

Tabelle 7.1: ^{11}B -NMR-Daten von Bis(amino)halogen- und Di(chalcogen)halogenboran-Addukten an 1
(in ppm); LM: 1 = C_6D_6 ; 2 = Hexan



		$\delta^{11}\text{B}$		
		B ₁	B ₂	LM
X=Cl	Y=Z=NMe ₂	<u>7.6</u> 29.3 (260)	29.3 (260)	1
X=Cl	Y=Z= a)	<u>7.7</u> 28.9 (233)	28.9 (233)	1
X=Cl	Y=Z=OEt	<u>7.8a</u> 31.2 (234)	23.4 (220)	1
X=Y=OEt	Z=Cl	<u>7.8b</u> 25.8 (213)	25.8 (213)	1
X=Cl	B(Y)Z=BO ₂ C ₆ H ₄	<u>7.9</u> 29.3 (143)	16.1 (98)	1
X=Cl	B(Y)Z=B(SCH ₂) ₂	<u>7.10</u> 31.5 (204)	48.0 (193)	1
X=Br	Y=Z=NMe ₂	<u>7.11</u> 28.6 (145)	28.6 (145)	1
X=NMe ₂	B(Y)Z=B(OCH ₂) ₂	<u>7.12</u> 31.0 (179)	26.3 (186)	1
X=NMe ₂	B(Y)Z=B(SCH ₂) ₂	<u>7.13</u> 30.4 (165)	41.6 (175)	2

Die cyclischen Haloborierungsprodukte 7.4 (X = Cl) bzw. 7.5 (X = Br) zeigen im dreifachkoordinierten Bereich Singulets bei 25.1 bzw. 22.6 ppm und im vierfachkoordinierten Bereich Dubletts bei 3.5 bzw. 0.8 ppm ($^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 148$ bzw. 155 Hz). Die Signale der Koordinationszahl drei liegen verglichen mit den BX_3 -Addukten an 1 bei etwas höherem Feld, was durch die Anwesenheit des schwach elektronegativen Wasserstoffs erklärt werden kann. Die vierfachkoordinierten Bor-Atome zeigen dagegen eine Tieffeld-Verschiebung im Verhältnis zu denjenigen der BX_3 -Addukte an 1 auf, da der Wasserstoff keinen Beitrag zur paramagnetischen Abschirmung⁴⁸⁾ liefert (Tab. 5.4).

Die ^{11}B -NMR-Spektren von 7.6 und 7.7 zeigen trotz der beiden chemisch verschiedenen Boryl-Gruppen nur ein ^{11}B -NMR-Signal bei 29.3 bzw. 28.9 ppm. Dies bildet wegen der geringen Abschirmungsunterschiede für ClBN_2 - und BN_3 -Strukturelemente und der erheblichen Linienbreite des Signals bei größeren Molekülen keinen Widerspruch zum Strukturvorschlag. Für 7.8a bzw. 7.8b werden drei Signale bei 31.2 und 23.4 bzw. 25.8 ppm (doppelte Intensität) registriert. Für die Bis(amino)-alkoxy- bzw. Aminodi(alkoxy)bor-Einheit in 5.7 (B(OMe)_3 -Addukt an 1) tritt ebenfalls nur ein Signal bei 25.2 ppm auf. Ein Signal bei $\delta^{11}\text{B}$ 31.2 in 7.8a entspricht den oben genannten Bis(amino)chlorboran-Einheiten und 23.4 ppm entspricht einem leicht zu höherem Feld verschobenen Dialkoxy(amino)boran.

Das 2-Amino-1.3.2-benzodioxaborolan-System in 7.9 zeigt mit $\delta^{11}\text{B} = 16.1$ ein vorzüglich abgeschirmtes Bor-Atom. Das zweite Bor in 7.9 ist für eine N_2BCl -Gruppe ebenfalls gut abgeschirmt. Dies gilt auch

für dieselbe Gruppierung in 7.10.

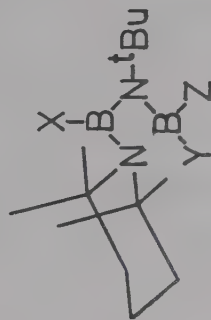
Ein bis(dimethylamino)substituiertes Tris(amino)boran liegt in 7.11 vor. Diese elektronische Absättigung beider Bor-Atome in 7.11 hebt die durch sterische Momente induzierte Tieffeld-Verschiebung in Diborylaminen wieder auf, so daß die gefundenen Resonanzen bei 28.6 ppm fast im Bereich "normaler" Bis(amino)- bzw. Tris(amino)borane liegen.

7.12 weist ^{11}B -NMR-Signale bei 31.0 und 26.3 ppm auf (vgl. Kap. 7.5). Ersatz der Dioxaborolan- gegen die Dithiaborolan-Gruppe (7.13) beeinflußt die Resonanz der Tris(amino)bor-Gruppierung praktisch nicht (31.0 in 7.12 und 30.4 in 7.13). Daß sich durch die Aminoborierung von 1 mit Dimethylaminodioxaborolan bzw. -dithiaborolan die lokale atomare Situation nicht ändert, zeigen die praktisch unveränderten $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der fünfgliedrigen borhaltigen Ringsysteme in 7.12 und 7.13 im Vergleich mit den Edukten²³).

7.6.1.2 ^1H -NMR-Spektren

Die erschwerte Einstellung einer allkoplanaren Konformation des Pentadienylanion-isosteren¹⁸⁴⁾ 7.2 belegt das ^1H -NMR-Spektrum durch das Auftreten von 4 Resonanzen für H_{6,7} (1.16, 1.32, 1.41 und 1.45 ppm) und die breite Resonanz für die Methylgruppen des Diazaborolidins bei 2.61 ppm. Die Aufhebung der D_{3h}-Symmetrie von 1,3,5-Tri-methylborazin¹¹¹⁾ durch Reaktion mit 1 zu 7.3 führt zu zwei Signalen für dessen Methylgruppen (2.98 und 3.08 ppm), die die erwartete 1:2-Intensität zeigen. Die relativ gute elektronische Absättigung im

Tabelle 7.2: ^1H -NMR-Daten von Bis(amino)halogen- und Di(chalcogen)halogenboran-Addukten an 1
(in ppm) in Deuterobenzol



		$\delta^1\text{H}$			
		H3	H2,4	H6,7	CMe_3
X=Cl	Y=Z=NMe ₂		<u>7.6</u>		
		1.54		1.40	1.34
X=Cl	B(Y)Z= a)		<u>7.7</u>		
		1.55 - 1.67		1.34 1.52	1.40
X=Cl	Y=Z=OEt		<u>7.8a</u> ¹³⁹⁾	b)	1.41
		1.30 - 1.68			
X=Y=OEt	Z=Cl		<u>7.8b</u> ¹³⁹⁾	b)	1.45
		1.30 - 1.68			
X=Cl	B(Y)Z=BO ₂ C ₆ H ₄		<u>7.9</u>	1.06 1.64	1.31
		1.33 - 1.88			
X=Cl	B(Y)Z=B(SCH ₂) ₂		<u>7.10</u>	1.40 1.51	1.64
		1.75			
X=Br	Y=Z=NMe ₂		<u>7.11</u>	1.38	1.30
		1.62			
X=NMe ₂	B(Y)Z=B(OCH ₂) ₂		<u>7.12</u>	1.39 1.45	1.55
		1.57 - 1.65			
X=NMe ₂	B(Y)Z=B(SCH ₂) ₂		<u>7.13</u>	1.25 1.20	1.53
		1.41			

a) B(N(Me)CH₂)₂ b) 5 Signale: 1.33, 1.43, 1.53, 1.56, 1.61

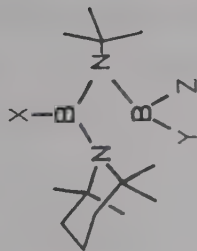
Borazin-Gerüst drückt sich in einer induktiven Entlastung und somit in einer Hochfeld-Verschiebung der tert-Butylamino-Gruppe ($\delta^1\text{H} = 1.27$) im Vergleich zu 7.2 (1.49 ppm; Tab. 3.2) aus.

Da in den Molekülen 7.4 und 7.5 jeweils vier Signale für H6,7 registriert werden, wird der Strukturvorschlag für diese Verbindungen, der keine Symmetrieoperation erlaubt, gestützt. Im Falle der Hydroborierung wären nur zwei Signale für H6,7 zu erwarten, da die daraus resultierenden Verbindungen C_s -Symmetrie besitzen. Wie in allen cyclischen Diborylaminen erleiden die Methylenprotonen H2,3,4 in 7.4 und 7.5 im Verhältnis zu den acyclischen Vertretern eine Hochfeld-Verschiebung (0.80 - 1.20 ppm; vgl. Kap. 5.3.1.2; Tab. 5.5). Die offenkettigen Verbindungen 7.6 - 7.13 zeigen für analoge Gruppen $\delta^1\text{H}$ -Werte von 1.30 bis 1.88 ppm.

Diese Verbindungen tragen π -bindungsfähige Substituenten. In allen Molekülen, außer 7.6 und 7.11, treten mehrere Signale für die tmp-ständigen Methylgruppen auf. Tmp-substituierte Tris(amino)borane zeigen immer zwei Signale für H6,7 (7.12 und 7.13)¹⁸⁵⁾, während bei tert-Butylamino-substituierten Tris(amino)boranen oft nur ein Signal für diese Protonen (7.6 und 7.11)²¹⁾ gefunden wird. Dies zeigt, daß der tmp-Stickstoff nicht zur elektronischen Absättigung des Bors beitragen muß und damit bei Meßtemperatur (außer in 7.7), frei rotiert.

Die elektronische Absättigung, wie sie durch die ^{11}B -NMR-Spektren angezeigt wird (Tab. 7.1), führt durch starke BN- π -Bindungen zur verminderten Elektronendichte der tert-Butylamino-Gruppe, was sich in einer Tieffeld-Verschiebung (1.64 bzw. 1.53 ppm in 7.10 bzw. 7.13 im Vergleich zu 1.36 ppm in 4.7) bemerkbar macht (Tab. 7.2).

Tabelle 7.3: ^{13}C -NMR-Daten von Bis(amino)halogen- und Di(chalcogen)halogenboran-Addukten an 1
in Deuterobenzol (in ppm)



		$\delta^{13}\text{C}$				
		<u>CMe₃</u>	C1,5	C2,4	<u>CMe₃</u>	C6,7 C3
X=Cl	Y=Z=NMe ₂	<u>7.6</u>	54.8	37.7	32.6	30.6 32.9 18.7
X=Cl	Y=Z= a)	<u>7.7</u>	51.7	37.3	31.3	32.5 34.2 18.8
X=Cl	Y=Z=OEt	<u>7.8a</u> ¹³⁹⁾	59.8	38.4	31.3	b) 17.1
X=Y=OEt	Z=Cl	<u>7.8b</u> ¹³⁹⁾	59.0	37.9	31.1	b) 16.8
X=Cl	B(Y)Z=BO ₂ C ₆ H ₄	<u>7.9</u>	56.3	37.6	30.5	27.0 31.4 17.1
X=Cl	B(Y)Z=B(SCH ₂) ₂	<u>7.10</u>	57.5	38.1	31.2	32.4 32.8 15.7
X=Br	Y=Z=NMe ₂	<u>7.11</u>	56.0	36.6	32.5	30.9 32.3 18.6
X=NMe ₂	B(Y)Z=B(OCH ₂) ₂	<u>7.12</u>	53.9	38.1	31.7	32.0 33.4 17.2
X=NMe ₂	B(Y)Z=B(SCH ₂) ₂	<u>7.13</u>	53.5	40.2	32.7	32.1 33.4 18.7

a) B(N(Me)CH₂)₂ b) 6 Signale: 30.8, 31.2, 31.6, 31.7, 31.9, 32.8

7.6.1.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von 7.2 treten vier Signale für die Methylgruppen C6,7 auf und bestätigen damit die Nichtplanarität des Bindungsgerüsts, was sogar zur Aufhebung der chemischen Äquivalenz von C1,5 und C2,4 führt. Das planare Borazin führt in 7.3 nur zur Aufhebung der Isochronie der Kohlenstoffe C6,7 (32.1 und 32.8 ppm). Der kleinere Substituent Wasserstoff der Bis(amino)bor-Einheit von 7.1 ($\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$ -Addukt an 1) ermöglicht eine hinreichend starke BN- π -Wechselwirkung des tmp-Restes zum Bor, was zur magnetischen In-Äquivalenz von C6,7 (32.1 und 33.3 ppm; Tab. 3.3) führt.

Gegenüber den in ihrer BN-Rotation eingefrorenen cyclischen Verbindungen 2.6 - 2.12 (Tab. 2.5) weisen die offenkettigen Systeme 7.6 - 7.13 (Tab. 7.3) gut voneinander separierte Signale für C6,7 auf, was auf die unterschiedlichen magnetischen through-space Einflüsse von Organyl- bzw. Halogen- oder Amino-Substituenten zurückzuführen ist⁴⁸⁾⁶⁷⁾.

Ebenso wie in den ^1H -NMR-Spektrum werden im ^{13}C -NMR-Spektrum von 7.4 vier Resonanzen für C6,7 ermittelt. Des weiteren weisen auch die Kohlenstoffe C2,4 und C1,5 wie in 3.17 (Et_2GaCl -Addukt an 1) verdoppelte Anzahl der Signale auf. Dies ist nur mit der durch den Strukturvorschlag geforderten C_1 -Symmetrie vereinbar.

7.6.2 IR-Spektren

Die IR-Absorption der BH-Valenzschwingung in 7.4 liegt bei 2480 cm^{-1} und damit um 100 cm^{-1} bathochrom im Vergleich mit Boretidinen

186) verschoben. Die BH-Bindung ist somit stärker als in 5.1 (2350 cm^{-1} für $\nu_{\text{as}}\text{BH}_2$). Die Einführung der Chlor-Atome verstärkt diese Bindung. Etwas schwächere BN-Bindungen im Vergleich mit 7.2 werden durch BN-Valenzschwingungen von 1480 und 1450 cm^{-1} ⁶²⁾ in 7.4 bzw. 1440 und 1500 cm^{-1} in 7.2 angedeutet. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der langwelligeren BN-Valenzschwingung (1450 cm^{-1}) und der hypsochromen Verschiebung der BH-Valenzschwingung (2485 cm^{-1}) in 7.3.

Die BCl-Valenzschwingungen aller in den Abschnitten 7.4 und 7.5 beschriebenen Verbindungen (7.6 - 7.10) liegen in dem engen Bereich von $680 - 730\text{ cm}^{-1}$.

7.6.3 Massenspektren

Die Stabilität des Bindungsgerüsts in 7.2 läßt durch α -Spaltung erhaltene Fragmente mit hohen prozentualen Anteilen auftreten. Diese sterische Entlastung durch iso-Buten- und Ethylen-Abspaltung bildet das erste intensive Bruchstück ($m/e = 236$). Demgegenüber wird im chlorhaltigen Analogon 7.7 neben einem 28 rel. prozentigen Molekülpeak das Methylgruppenabspaltungsfragment als Basispeak detektiert. Das größere Chlor wird durch gute Stabilisierung des Borenium-Kations als Chlorid abgespalten, woraus dann Entlastung durch α -Spaltung der tert-Butylaminogruppe (Verlust von iso-Buten) erfolgt.

Die Stabilisierung durch Halogenid-Abstraktion in der Gasphase führt beim voluminöseren Brom in 7.11 zum Basispeak durch Bromid-Abspaltung. Aber auch hier tritt zur sterischen Entlastung in hohem Maße die Abspaltung von iso-Buten auf.

8. Untersuchungen zur Bildung und Reaktivität des Diazadiboretidins 2

8.1 Vorbemerkungen

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse bei Umsetzungen des Aminoiminoborans 1 mit Elektrophilen als auch mit protonenaktiven Verbindungen wie Aminen und Alkoholen¹⁴⁰⁾ lassen auch eine Reaktion des BN-Mehrfachbindungssystems mit Hydrazinen möglich erscheinen. Zwischen 1 und N,N'-Di-tert-butylhydrazin erfolgt in siedendem Hexan keine Umsetzung außer einer Dimerisierung von 1 zu 2.

Die Aminierung des Iminoborans, z. B. durch 2-Dimethylamino-1.3.2-dioxaborolan zu 7.12 (Kap. 7.5), bereitet bei Zimmertemperatur Schwierigkeiten. Daß sich das Aminoiminoborane 1 mit Diethylamino-trimethylstannan gemäß (8.1) umsetzt, wird durch ein ¹¹B-NMR-Signal bei 30.0 ppm angezeigt. Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert spricht für eine Wanderung der Diethylamino-Gruppe auf das Bor-Atom. Der leichte Einschub des Iminoborans in die Zinn-Stickstoff-Bindung zu 8.2 wird durch deren Polarität begünstigt.



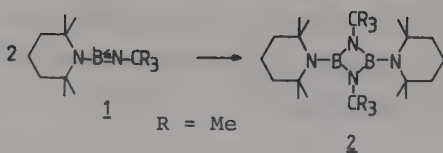
8.2

Da sowohl bei einigen der oben beschriebenen Umsetzungen, als auch bei der destillativen Reinigung des Aminoiminoborans 1 Dimerisierung zum 1.3.2.4-Diazadiboretidin 2 erfolgte, wurden Reaktivitätsuntersuchungen an 2 durchgeführt.

8.2 Untersuchungen zur Dimerisierung des Aminoiminoborans 1 und zur Reaktivität von 1,3-Di(tert-butyl)-2,4-bis(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-diazadiboretidin 2

Aus dem flüssigen Iminoboran 1 kristallisiert bei Raumtemperatur in etwa 24 h das Diazadiboretidin 2 aus. Die Dimerisierungsgeschwindigkeit von 1 in Lösung ist erwartungsgemäß geringer; in etwa 1 M Lösung in Hexan beobachtet man bei Raumtemperatur in 8 Tagen einen etwa 10proz. Anteil an Dimerem, das bei höheren Konzentrationen aus der Lösung auskristallisiert⁷⁶⁾. Die Dimerisierung nach Gl. (8.2) gehorcht dem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung: $RG = k \cdot [1]^2$ mit $k = 7.21 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bei 294.5 K, $k = 3.51 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bei 304.5 K, $k = 7.20 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bei 313.0 K. Die Aktivierungsenthalpie für die Dimerisierung ergibt sich hieraus zu $96.2 \pm 0.7 \text{ kJ/mol}$. Die Dimerisierung nach (8.2) kann durch Erhitzen von 2 über seinen Schmelzpunkt (240°C) nicht rückgängig gemacht werden.

Charakteristisch für die Molekülstruktur des Diazadiboretidins 2 ist der planare, schwach rautenförmige B_2N_2 -Vierring⁷⁶⁾. Damit gleicht er den Diazaboretidinen 8.3 und 8.4^{83) 188) 189)}.



(8.2)

		<u>8.3</u>	<u>8.4</u>	<u>8.5</u>
	R	SiMe ₃	CMe ₃	CMe ₃
	R'	N(SiMe ₃) ₂	C ₆ F ₅	CMe ₃

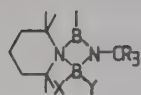
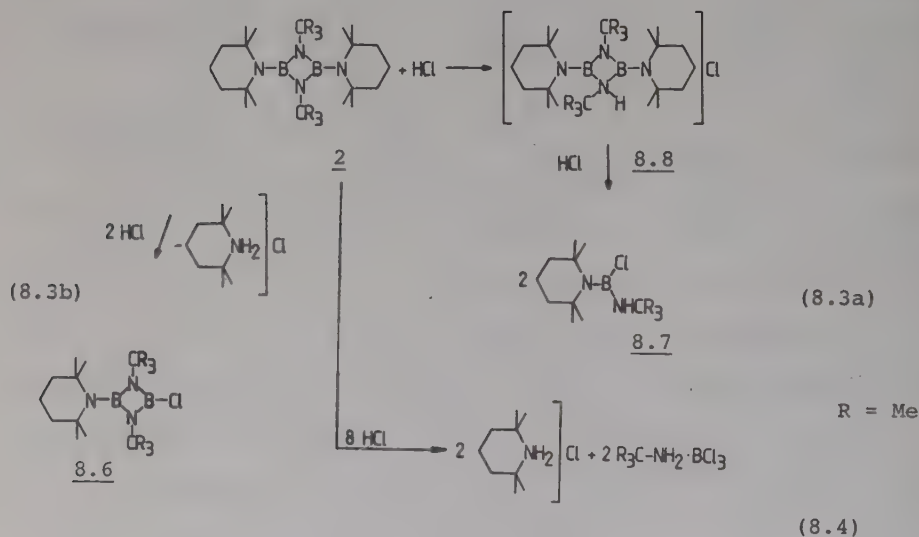
2 besitzt ein kristallographisch bedingtes Symmetriezentrum, das zugleich die Symmetrie der Punktgruppe C_i für 2 festlegt. Die Tetramethylpiperidino-Gruppe enthält ein N-Atom vom sp^2 -Typ, da die Summe der Bindungswinkel am N-Atom 359.7° beträgt. Die CNC-Ebene des tmp-Restes ist gegenüber dem B_2N_2 -Ring um 78.3° verdreht. Folglich kann sich praktisch keine BN- π -Bindung zum Nachbar-Bor-Atom ausbilden. Daher überrascht der experimentelle Befund, daß die drei voneinander unabhängigen BN-Bindungen in 2 innerhalb ihrer Signifikanzgrenzen gleich lang sind (BN 146.7 ppm). In 8.3 scheinen die exocyclischen BN-Bindungen etwas kürzer als die BN-Ringbindungen zu sein, obschon auch hier die R_2N -Gruppe um 75° gegen die Ring-Ebene verdreht vorliegt. Sowohl für 2 als auch für 8.3 stehen die exocyclischen BN-Abstände mit dem BN- π -Bindungsmodell nicht völlig im Einklang. Beiden Verbindungen gemeinsam sind relativ lange Ring-BN-

Bindungen (145 - 146 pm). Im planaren Diazadiboretidin 8.4 findet man im Vergleich zu 2 deutlich kürzere BN-Abstände (142.6 bis 143.6 pm), im nichtplanaren 8.5¹⁹⁰⁾ sind sie länger (148.6 pm) als in 2. Modellrechnungen nach der MINDO/1-Methode führen für das (MeB=NMe)₂-Molekül mit C_{2h}-Symmetrie zu einem BN-Abstand von 146 pm¹⁹⁰⁾. Dieser ist deutlich größer als in Borazinen (143 pm) und Diaminoboranen (142 pm)⁷⁶⁾.

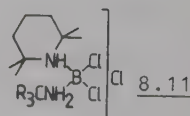
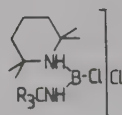
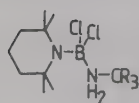
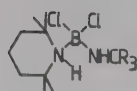
Sterisch im Verhältnis zu 2 wenig belastete Diazadiboretidine reagieren mit kovalenten Aziden unter Bildung von Cyclo-Addukten¹⁹¹⁾. 2 reagiert mit einem großen Überschuß an Me₃SiN₃ auch nicht in 24 h Kochen unter Rückfluß in Hexan. Ebenso wenig setzt sich 2 mit Me₃SiI um, im Gegensatz zum monomeren 1, das mit Me₃SiI rasch zum Borenium-Salz [tmp=B=N(CMe₃)SiMe₃]I führt¹⁾.

2 reagiert jedoch bereitwillig mit HCl. Die Umsetzung mit etherischer HCl-Lösung bei -78°C im Molverhältnis 2 : HCl = 1 : 2 führt gemäß Gl. (8.3) zu dem Bis(amino)borchlorid 8.7. Es kommt also nicht zur Abspaltung der sperrigen Tetramethylpiperidino-Gruppe unter Bildung des 1,3-Di(tert-butyl)-2-chlor-4-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino)-1.3.2.4-diazadiboretidins 8.6. Damit verhält sich 2 gegenüber HCl völlig anders als 2,4,6-Tris(dibutylamino)borazin: dessen R₂N-Gruppen werden durch HCl abgespalten und unter Ringerhalt fällt letztlich 2,4,6-Trichlorborazin¹⁹²⁾ an. Dieses Ergebnis legt nahe, daß die Ring-Stickstoffe in 2 über eine erhebliche Basizität verfügen. Grund dafür ist, daß die Ring-Stickstoffe in 2 sterisch wesentlich weniger abgeschirmt werden als die N-Atome der Tetramethylpiperidino-Reste.

Es ist anzunehmen, daß bei der Umsetzung von 2 mit HCl das Zwischenprodukt 8.8 durchlaufen wird, das strukturell den Verbindungen des Typs 8.9 entspricht¹⁰⁹⁾. NMR-spektroskopisch ließ sich 8.8 aber nicht nachweisen.



R = Me

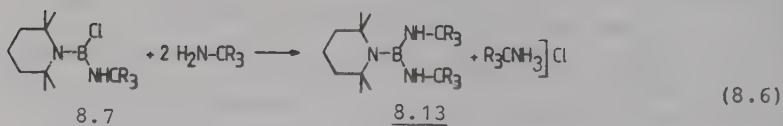
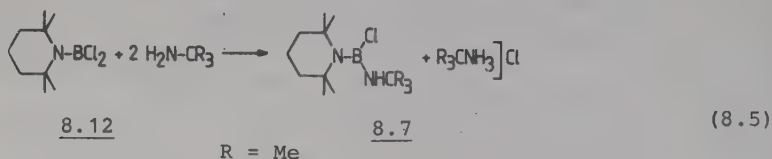


Überschüssiges HCl reagiert mit 2 in Ether bei -78°C nach (8.4) unter Verbrauch von 8 mol HCl je mol 2. Dabei fällt unlösliches Tetramethylpiperidiniumchlorid. Der Rückstand des von HCl und Ether befreiten Filtrates spaltet bei Zimmertemperatur HCl ab. Seine CH_2Cl_2 -Lösung zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum mit Signalen bei 30.5, 23.2 und 5.4 ppm die Verbindungen 8.7, $\text{tmpBCl}(\text{OEt})$ und $(\text{Me}_3\text{CNHBCl}_2)_2$ ¹⁹³⁾ an (Intensitätsverhältnis ca. 2:1:4). Ein schwaches Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 9.1$ entspricht $\text{Me}_3\text{CNH}_2 \cdot \text{BCl}_3$ ¹⁹⁴⁾. Danach reagiert 2 mit HCl über 8.7 zu 8.10. Dem erst bei hoher Temperatur schmelzenden Produkt können nicht die Adduktstrukturen 8.10a oder 8.10b zugeordnet werden, sondern die ionische Struktur 8.10c. Hierfür sprechen neben der ^{11}B -NMR-Verschiebung, die Halbhöhenbreite des Signals (28.5 ppm, 190 Hz), für die Protonierung am tmp-Stickstoff die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ferner die Bildung von AlCl_4^- bei Zugabe von AlCl_3 , ohne daß sich z. B. $\delta^{11}\text{B}$ ändert.

Die weitere Umsetzung von 8.10 mit HCl dürfte, in Analogie zur Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ mit HCl¹⁹⁵⁾, über 8.11 zur Abspaltung von Tetramethylpiperidiniumchlorid führen, da dadurch 8.11 sterisch entlastet wird. Das dabei freigesetzte $\text{Me}_3\text{CNHBCl}_2$ dimerisiert oder wird von HCl zu in Ether instabilem $\text{Me}_3\text{CNH}_2 \cdot \text{BCl}_3$ ¹⁹⁶⁾ abgefangen. Diese Verbindung läßt sich allerdings nur als Nebenprodukt nachweisen; sie spaltet bei Raumtemperatur leicht HCl ab; dies begünstigt die Bildung von dimerem $\text{Me}_3\text{CNHBCl}_2$. Etherspaltung führt zu dem nur ^{11}B -NMR-spektroskopisch identifizierten $\text{tmpBCl}(\text{OEt})$ ²³⁾.

8.3 Aminolyse von (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)dichlorboran

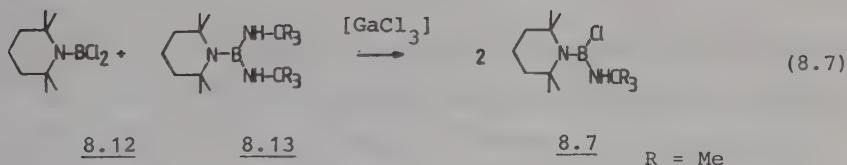
Im Zusammenhang mit der Reaktion von 1 bzw. 2 mit HCl interessierte die Frage, ob bei der Aminolyse von (Tetramethylpiperidino)bordichlorid, 8.12, mit tert-Butylamin unter HCl-Abspaltung das Diazadiboretidin 2 gebildet wird oder ob eine "normale" Aminolyse der BCl-Bindung gemäß (8.5) zu $\text{tmpB}(\text{NHCMe}_3)\text{Cl}$, 8.7, stattfindet. Durch ein ^{11}B -NMR-Signal bei 30.6 ppm bei der Umsetzung von 8.12 bei -78°C mit 2 Mol tert-Butylamin wird die Bildung von 8.7 belegt. Bei der durch Gleichung (8.5) gegebenen Stöchiometrie beobachtet man allerdings auch eine Umsetzung nach (8.6). Bei schnell durchgeführten Umsetzungen liegen nach Ablauf der Reaktion 8.12, 8.7 und 8.13 im Molverhältnis 53:35:12 vor, bei langsamer Umsetzung läßt sich jedoch die Bildung von 8.13 gänzlich unterdrücken.



Diese Ergebnisse legen somit nahe, daß auch diese Aminolyse dem bekannten Additions-Eliminierungs-Schema gehorcht; erstaunlich ist

allerdings, daß die Geschwindigkeit der Reaktion gemäß (8.6) mit jener der Umsetzung (8.5) vergleichbar ist. Aus sterischen Gründen sollten sich die Geschwindigkeiten beider Reaktionen unterscheiden.

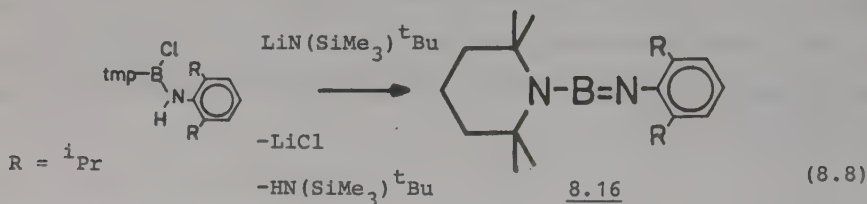
Die Darstellung von 8.7 durch Substituenten-Austausch zwischen Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran, 8.12, und Bis(tert-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran, 8.13, nach Gl. (8.7) führt erst in Anwesenheit eines Katalysators (GaCl_3) in siedendem Hexan zu 8.7. Die starke Lewis-Säure GaCl_3 dürfte durch Abstraktion eines Chlorids vom tmpBCl_2 zu $\text{tmpBCl}]\text{GaCl}_4^{112)}$ die Elektrophilie des Aminoborchlorids so erhöhen, daß der Angriff an 8.13 stattfinden kann.



8.4 Röntgenstrukturanalyse von Tris(2,6-diisopropylanilido)boran,

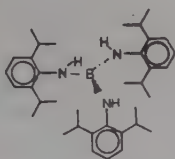
8.15

Bei der Synthese von (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)(2,6-diisopropylphenylimino)boran, 8.16, nach (8.8) fiel in geringer Menge ein farbloser Feststoff an, der nach Röntgenstrukturanalyse als Tris(2,6-diisopropylanilido)boran 8.15 erkannt wurde. Dieses neue Trisamino-boran kann auch aus Bortrichlorid und Lithium-2,6-diisopropylanilid (1:3) in schlechter Ausbeute (3%) dargestellt werden.



8.15 zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal bei 24.0 ppm, das im typischen Bereich für $\text{B}(\text{NHR})_3$ -Verbindungen liegt obwohl ein sterisch anspruchsvoller Organylrest vorliegt²³). In den ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren werden zwei unterschiedliche iso-Propylgruppen im Verhältnis 2:1 gefunden. Im ^1H -NMR-Spektrum treten zwei schwach voneinander separierte Dubletts (1.14 und 1.19 ppm) für die Methylprotonen der $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -Gruppe auf, während die beiden Septetts bei 2.64 bzw. 3.72 ppm (jeweils im Verhältnis 1:2) weiter auseinander liegen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt ebenfalls für die Methylgruppen (28.0 und 28.5 ppm) der iso-Propylgruppe nur eine geringe magnetische Inäquivalenz auf. Für die tertiären Kohlenstoff-Atome werden Resonanzen bei 22.6 und 24.2

ppm gefunden. Somit liegen in Lösung zwei magnetisch unterschiedliche Isopropylgruppen im Verhältnis 1:2 vor. Dies ist mit einer Struktur 8A nicht verträglich.



8A

Eine Röntgenstrukturanalyse war deshalb auch zur Lösung des damit aufgezeigten Konformationsproblems erforderlich. Die wichtigsten Molekülparameter befinden sich in den Tabellen 8.1 - 8.3; die Molekülstruktur zeigt Abb. 8.1.

Nach Abb. 8.1 kommt 8.15 näherungsweise C_{3h} -Symmetrie zu. Im festen Zustand ist somit das Molekül symmetrischer aufgebaut als in Lösung. Die BN-Bindungslängen in 8.15 unterscheiden sich nur geringfügig (141.0 - 142.4 pm). Erst ein Vergleich der Abstände zwischen den Stickstoffen und den ipso-Kohlenstoffen der Aromaten (144.6, 145.6 und 141.9 pm) offenbart eine geringfügige Nichtäquivalenz der Anilido-Reste. Das sp^2 -hybridisierte BN_3 -Bindungsgerüst (Summe der Bindungswinkel um B bzw. N 360.8 bzw. 356.7 - 359.8°) weist NBN-Bindungswinkel von 119.2 - 121.1° auf. Die Diederwinkel der $C_i-N_i-Hn_i$ -Ebene ($i = 1 - 3$) zur BN_3 -Ebene unterscheiden sich nicht signifikant (6.5 - 19.6°). Die NMR-spektroskopisch auftretende Nichtäquivalenz der drei aromatischen Systeme wird durch den geringfügig kürzeren Ab-

stand N3-C40 (141.9 pm im Verhältnis zu 144.6 bzw. 145.6 pm für N1-C1 bzw. N2-C20) und den kleinen Unterschieden der Diederwinkel der planaren aromatischen Ringe gegenüber der BN_3 -Ebene ($\text{C1} \cdots \text{C6}$ 88.7° ; $\text{C20} \cdots \text{C26}$ 89.2° und $\text{C40} \cdots \text{C46}$ 105.8°) sowie der Verdrillungswinkel der Aromaten zur $\text{B-N}_i\text{-Hn}_i$ -Ebene ($i = 1 - 3$; $\text{C1} \cdots \text{C6}$ 78.2° ; $\text{C20} \cdots \text{C26}$ 83.4° und $\text{C40} \cdots \text{C46}$ 107.6°) im festen Zustand nicht offensichtlich.

Diese Struktur ähnelt somit sehr den mit sterisch weniger anspruchsvollen aromatischen Systemen substituierten B(NHR)_3 mit $\text{R} = \text{Ph}^{221}$.

Tabelle 8.1: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) in 8.15; die Bezeichnung der Atome erfolgt wie im ORTEP-Plot (Abb. 8.1)

B-N1	142.4(9)	N2-C20	145.6(8)
B-N2	141.0(8)	N3-C40	141.9(13)
B-N3	141.5(9)	N1-Hn1	84.6(50)
N1-C1	144.6(7)	N2-Hn2	79.1(51)
C1-C2	142.2(9)	N3-Hn3	80.6(43)

Abb. 8.1: ORTEP-Plot von 8.15

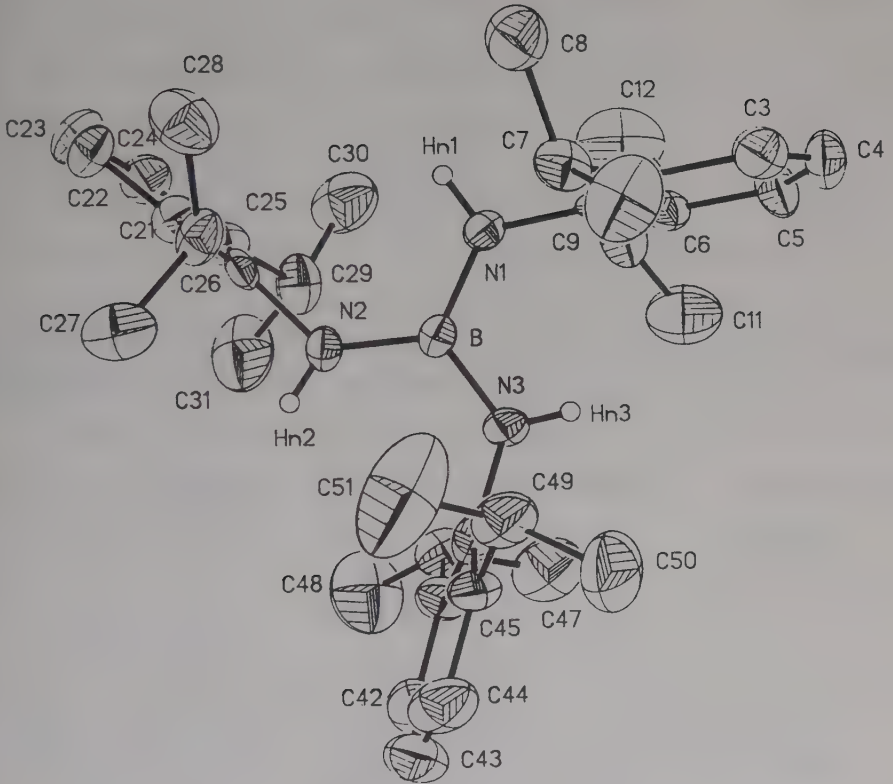


Tabelle 8.2: Ausgewählte Bindungswinkel (in Grad) in 8.15; die Bezeichnung der Atome erfolgt wie im ORTEP-Plot (Abb. 8.1)

N1-B-N2	119.7(6)	Hn1-N1-B	118.7(32)
N2-B-N3	121.1(6)	Hn2-N2-B	126.4(32)
N3-B-N1	119.2(5)	Hn3-N3-B	114.0(34)
B-N1-C1	124.7(5)	Hn1-N1-C1	113.3(29)
B-N2-C20	129.9(5)	Hn2-N2-C20	103.5(33)
B-N3-C40	127.6(6)	Hn3-N3-C40	117.6(34)

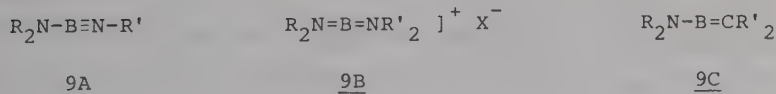
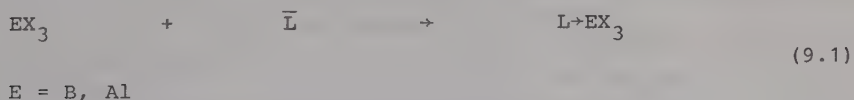
Tabelle 8.3: Ausgewählte Diederwinkel in 8.15 (in Grad); die Bezeichnung der Atome erfolgt wie im ORTEP-Plot (Abb. 8.1)

Ebene Hn1-N1-C1	gegenüber Ebene B-N1-N2-N3	19.6
" Hn2-N2-C20	" " B-N1-N2-N3	6.5
" Hn3-N3-C40	" " B-N1-N2-N3	8.9
" C1----C6	" " B-N1-N2-N3	88.7
" C20---C26	" " B-N1-N2-N3	89.2
" C40---C46	" " B-N1-N2-N3	105.6
" Hn1-N1-B	" " B-N1-N2-N3	18.4
" Hn2-N2-B	" " B-N1-N2-N3	7.7
" Hn3-N3-B	" " B-N1-N2-N3	2.5
" C1----C6	" " Hn1-N1-B	78.2
" C20---C26	" " Hn2-N2-B	83.4
" C40---C46	" " Hn3-N3-B	107.6

9. Kondensationsreaktionen zwischen Aluminium- und Aminoverbindungen

9.1 Einleitung

Als schwereres Elementhomologes des Bors wird die Chemie des Aluminiums ebenfalls durch sein Elektronensextett geprägt. Beide Atome, sowohl das Bor als auch das Aluminium, versuchen eine elektronische Absättigung durch Ausbildung des Elektronenoktetts zu erreichen⁴⁷⁾. Dies kann durch Anlagerung eines Moleküls mit freien Elektronenpaaren nach (9.1) geschehen. Liganden mit freien Elektronenpaaren ($\bar{L}$) finden sich in der rechten Hälfte des Periodensystems der Elemente. So werden in der Chemie des Bors reaktive Systeme wie Iminoborane 9A¹⁾, zweifach-koordinierte Borkationen 9B²¹⁰⁾²¹¹⁾ oder Methylenborane 9C⁷¹⁾ durch geeignete Amino-Reste stabilisiert.



Um den Charakter dieser BN- π -Wechselwirkung zu quantifizieren kann man z. B. die Photoelektronen-Spektroskopie heranziehen. Sie liefert Ionisierungsenergien und zeigt damit die Energiedifferenzen zwischen

dem Grundzustand eines Moleküls und den verschiedenen Zuständen seines Radikalkations auf¹¹¹⁾. Der Stickstoff in Amino-Resten sollte durch seine geringere Elektonegativität⁴⁶⁾ elektrophile Bindungspartner besser als der Sauerstoff in Alkohol-Funktionen stabilisieren. Dieser qualitative Trend kann durch Vergleich der Photoelektronen-Spektren quantitativ geführt werden. Wie aus Tab. 9.1 hervorgeht, weisen Amino-Derivate im Verhältnis zu Alkoxy-Derivaten geringere Ionisierungsenergien auf. Außerdem wird ein Elektron aus aromatisch substituierten Systemen leichter herausgeschlagen als aus den Alkylverbindungen. So zeigt Methylamin eine erste Ionisierungsenergie bei 9.70 eV, während für Anilin 8.05 eV benötigt werden. Noch drastischer wird dieser Trend bei ROH-Verbindungen (Methanol 10.96 eV im Vergleich zu 8.73 eV für Phenol). Eine Erklärung hierfür bietet die Resonanzstabilisierung der entstehenden Kationen durch das aromatische System. Mit zunehmender sterischer Belastung des Aromaten und Störung der Symmetrie am Ring wird die Elektronenabgabe, in diesem Fall die Bildung des Radikalkations, erleichtert. So zeigt ortho-Toluidin "nur" noch eine erste Ionisierungsenergie von 7.83 eV im Vergleich mit 8.05 eV für Anilin.

Außer der Stabilisierung der mit einem Elektronensextett versehenen Elemente E unter Erhöhung der Koordinationszahl nach (9.1) wird zum Auffüllen der Elektronenlücke in E ein π -artiger Elektronenausgleich $>E-X$ ($E = B, Al$) senkrecht zur Bindungsebene diskutiert²¹²⁾. Aufgrund des größeren Atom-Radius von Aluminium (143 pm) im Verhältnis zu dem des Bors (79.5 pm)⁴⁷⁾ wird allerdings der erstere Weg zur elek-

tronischen Absättigung vom größeren Element Aluminium gewählt werden²¹⁷⁾. Dies führt dazu, daß alle AlX_3 -Verbindungen ($\text{X} = \text{OR}, \text{NR}_2$) bzw. R_2AlNR_2 -Verbindungen oligomerisieren²¹⁸⁾.

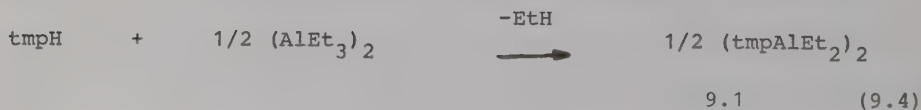
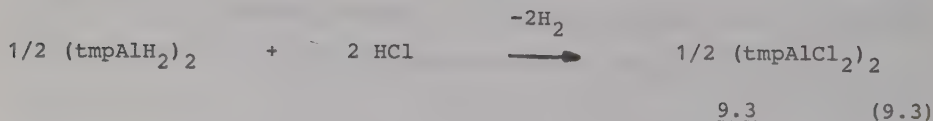
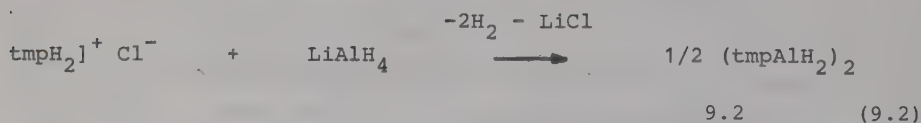
Tabelle 9.1: Vertikale erste Ionisierungsenergien einiger ausgewählter Amine und Hydroxy-Verbindungen sowie von Kohlenwasserstoffen (in eV)²⁰⁹⁾

Benzol	9.23	m-Xylol	8.71
Phenol	8.73	Anilin	8.05
o-Kresol	8.84	o-Toluidin	7.83
m-Kresol	8.52	m-Toluidin	7.66
Anisol	8.39	N,N-Me ₂ Anilin	7.37
Methanol	10.96	Methylamin	9.70
Methylether	10.04	Dimethylamin	8.90
		Trimethylamin	8.50

Aus diesen spektroskopischen Gründen heraus wurden für die Umsetzungen der Aluminium-Verbindungen aromatische Amine und das sterisch anspruchsvolle 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin ausgesucht, um eventuell die Oligomerisierungsgrade der oben erwähnten Verbindungen zu reduzieren.

9.2 Umsetzungen von Aluminium-Verbindungen mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivaten

Lithiumaluminiumhydrid reagiert in Diethylether bereitwillig mit dem Hydrochlorid des Tetramethylpiperidins nach (9.2) unter Wasserstoffentwicklung zum Aminoalan 9.2. Durch eine ^{27}Al -NMR-Verschiebung von 110.7 ppm wird Vierfachkoordination für das Aluminium-Atom angedeutet⁴²⁾. Im Massenspektrum von 9.2 werden Fragmente gefunden, die nur mit einer dimeren Struktur dafür vereinbar sind. Der sterisch anspruchsvolle Amino-Substituent läßt wie im Falle der tert-Butylaminosubstituierten Verbindung $(\text{H}_2\text{AlN}(\text{H})\text{CMe}_3)_2$ nur die Dimerisierung und nicht die Trimerisierung zu²¹⁸⁾. Das Aminoalan 9.2 reagiert wie alle Aluminium-Wasserstoff-Verbindungen nach (9.3) sehr gut mit Chlorwasserstoff unter Wasserstoffentwicklung zum tmp-substituierten Aluminiumdichlorid 9.3. Mit schwächeren protischen Agentien, etwa Methanol, wird nur eine langsame Gasentwicklung beobachtet.

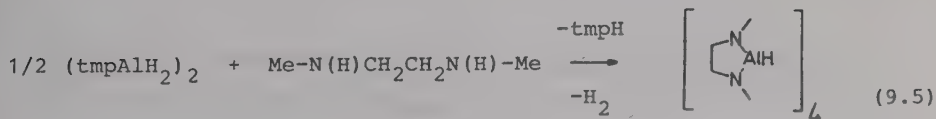


Im Massenspektrum von 9.3 können Bruchstücke, die aus der dimeren Verbindung entstanden sind, nachgewiesen werden. Auch spricht der relativ niedrige Zersetzungspunkt (173°C) im Verhältnis zum trimeren Dimethylaminodichloralan (232 - 235°C)²¹⁹⁾ für die dimere Struktur von 9.3 (²⁷Al-NMR-Signal bei 104.4 ppm).

Aluminiumtriethyl reagiert mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin nur sehr zögernd nach (9.4) zu 9.1 (300 Torr, mehrere Stunden).

9.2 ist sterisch nicht stark überlastet. Es reagiert daher selbst noch mit einem Äquivalent 2,4,6-Tri-tert-butylanilin unter rascher Wasserstoffentwicklung zu 9.4. Dessen ²⁷Al-NMR-Signal weist mit 147.3 ppm eine erhebliche Tieffeld-Verschiebung im Verhältnis zu dem Aminoalan 9.2 auf, die auf schlechtere AlN-Wechselwirkungen durch das große sterische Moment der Amino-Substituenten hindeutet. 9.4 zersetzt sich ab 119°C unter Abspaltung von 2,4,6-Tri-tert-butylanilin.

Die Umsetzung von 9.2 mit N,N'-Dimethylethyldiamin führt unter Gasentwicklung nach (9.5) zu einem farblosen schwerlöslichen Feststoff 9.5, der sich nach Abfritten und Trocknen bei 221°C zersetzt. Im Filtrat ist ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch tmpH nachweisbar. 9.5 läßt sich als tetrameres (1,3-Dimethyl-2-alumino-1.3-diaza-cyclopentan identifizieren. Die Abspaltung des Tetramethylpiperidins erfolgt also zur sterischen Entlastung des Systems.

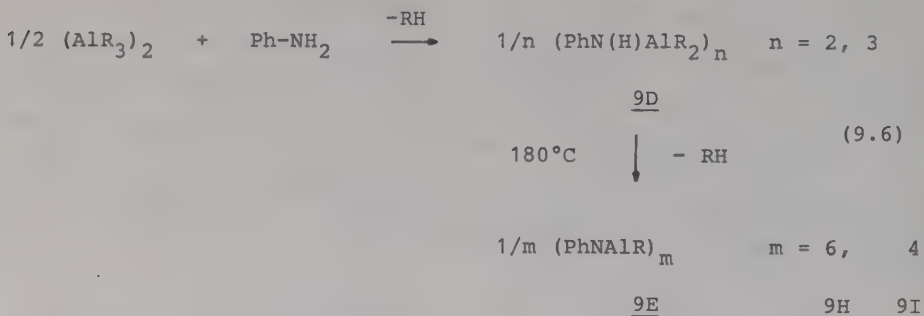


9.5

9.3 Umsetzungen von Anilinen mit Aluminiumorganylen

Der erhebliche sterische Effekt, den die vier Methylgruppen in β -Position zum Stickstoff des Tetramethylpiperidins ausüben, erschwert die Reaktion zu 9.1 nach (9.4). Er ist auch verantwortlich für die Bildung von 9.5 nach (9.5). Daher wurden Umsetzungen mit einem in γ -Position zum Stickstoff hochsubstituierten primären Amin-Derivat, dem 2,4,6-Tri-tert-butylanilin, mit Aluminiumverbindungen untersucht. Durch Verlagerung der sperrigen Gruppen von der β - auf die γ -Position sollten Verdrängungsreaktionen des Aminoliganden wie nach (9.5) unterdrückt werden.

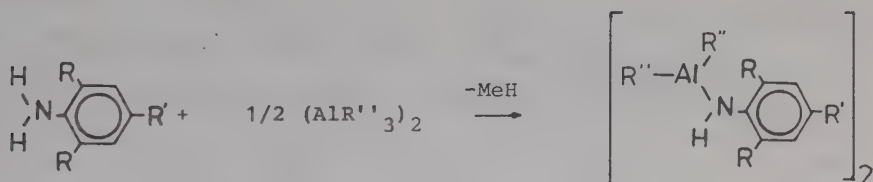
Anilin reagiert bei Raumtemperatur bereitwillig mit AlR_3 ($\text{R} = \text{Me}$, Et) unter Alkanabspaltung zu Dialkylanilidoaluminium 9D. Dieses Aminal stabilisiert sich nach (9.6) durch cyclische Di- oder Trimerisierung²⁰⁸⁾. Bei höherer Temperatur wird ein weiteres Äquivalent Alkan unter Bildung von 9H oder 9I abgespalten.



Die Struktur des dabei entstehenden hexameren (Phenylimino)alkylaluminiums 9H besteht aus zwei übereinandergelagerten planaren Sechsringen, die alternierend mit Aluminium- bzw. Stickstoff-Atomen be-

gesetzt sind²⁰⁸⁾. Diese Struktur wird auch in den sterisch weniger belasteten Wasserstoff-substituierten Verbindungen $(\text{HAlNR})_6$ mit $\text{R} = \text{}^n\text{Pr}$ ²¹³⁾ und $\text{}^i\text{Pr}$ ²¹⁴⁾ gefunden. Sie ist charakterisiert durch zwei nur wenig unterschiedliche AlN-Abstände (191.3 pm für diejenigen innerhalb einer Ebene und 195.2 pm für die zwischen zwei Sechsring-Ebenen). Wird diese gute Raumaufteilung durch die Atome des Iminoalans durch Einführung ortho-ständiger Substituenten im Anilin gestört, so läßt sich die Anilinodialkylaluminium-Stufe 9D, z. B. in Dimethyl(o-tolylamido)aluminium, noch nicht im Assoziationsgrad vermindern. Nach der erfolgten zweiten Methanabspaltung zu 9E liegt dagegen tetrameres (o-Tolylimido)methylaluminium vor, das mit einer Heterokuban-Struktur beschrieben werden kann²⁰⁸⁾.

Aus Aluminiumtrimethyl und dem sterisch noch anspruchsvolleren 2,6-Diisopropylanilin bzw. 2,4,6-Tri-tert-butylanilin werden nach 3 h Rückfluß in Hexan gemäß (9.7) die Dimethyl(anilido)alane 9.9 bzw. 9.10 erhalten.

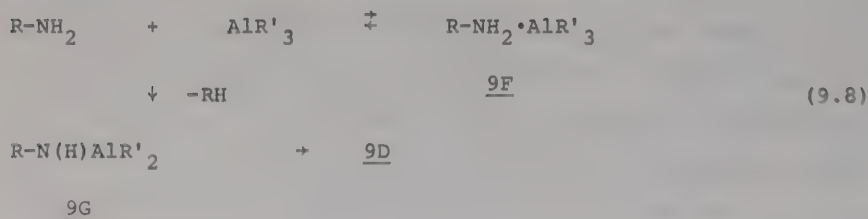


(9.7)

$\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$	CMe_3
$\text{R}' = \text{H}$	CMe_3
$\text{R}'' = \text{Me}$	Me
<u>9.9</u>	<u>9.10</u>

Auch Trimethylstannylgruppen am Stickstoff in Dimethylbis(trimethylstannyl)amidoaluminium können dessen Dimerisierung zu 9.8 nicht verhindern.

Bei den thermischen Eliminierungen nach (9.8) wird das Alkan nicht aus der Stufe des Lewis-Säure-Base-Adduktes 9F, welches aus dem Anilin-System und Aluminiumorganyl gebildet wird, eliminiert, sondern aus den dissoziierten Molekülen²⁰¹⁾²⁰⁷⁾. Die daraus entstehenden Amidoaluminium-Verbindungen 9G oligomerisieren anschließend nach (9.6) zu 9D.



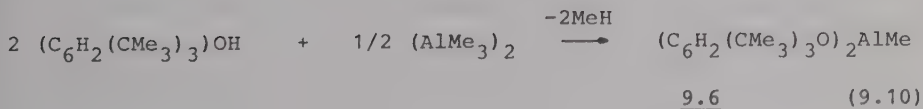
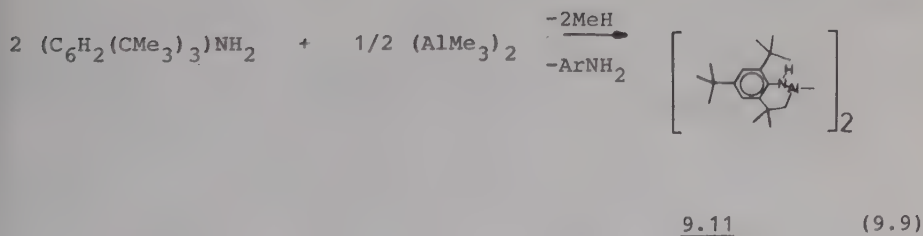
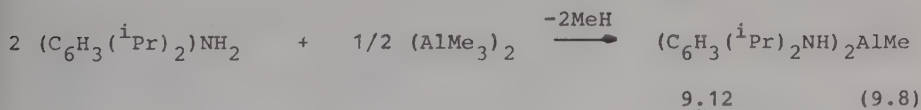
Würde das Alkan aus den Adduktstufen 9F eliminiert, in denen die AlN-Bindung bereits "vorgeformt" vorliegt, könnte durch Einführung des basischeren Stickstoffs die Reaktivität des Aminoalans reduziert werden.

Da im Bereich der Chemie des Bors Verbindungen, in denen das Bor-Atom die Koordinationszahl zwei inne hat, sehr gut durch zwei Amino-Substituenten elektronisch stabilisiert werden¹⁰⁹⁾²¹⁶⁾, wurde versucht, ob über Bis(amino)aluminium-Verbindungen eine elektronische

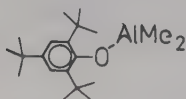
Stabilisierung des Aluminiums erreicht werden kann, die die Oligomerisierung von 9G zu 9D unterdrückt.

Bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten 2,6-Diisopropylanilin mit Aluminiumtrimethyl tritt erst bei erhöhter Temperatur Gasentwicklung unter Bildung von 9.12 ein. Der sich bei 75°C zersetzende farblose Feststoff zeigt ein extrem breites ²⁷Al-NMR-Signal. Daher kann keine chemische Verschiebung angegeben werden.

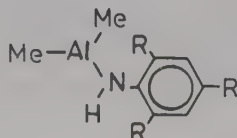
Wird die Umsetzung mit 2,4,6-Tri-tert-butylanilin durchgeführt, so reagiert laut ¹H-NMR-Spektrum das zweite Äquivalent des Anilins nicht ab. Vielmehr wird gemäß (9.9) (3 d Kochen unter Rückfluß in Hexan) ein zweites Äquivalent Methan aus 9.10 unter Cyclisierung zu 9.11 abgespalten ²¹⁵).



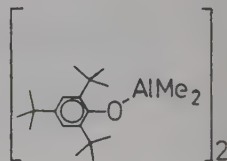
Die Reaktion von 2,4,6-Tri-tert-butylphenol mit Aluminiumtrimethyl führt hingegen, auch bei Überschuß des Metallorganyls, immer zum Bis(phenoxy)methylaluminium 9.6 (Gl. (9.10)). Sowohl das Bisphenoxy-alan 9.6 als auch die Amino-Aluminium-Verbindungen 9.11 und 9.12 bilden sich über die Monosubstitutionsstufen 9.13 bzw. 9.14. Im Falle der stärkeren Säure (Phenol) gewinnt die Zweitsubstitution zum Bis(phenoxy)alan 9.6 gegenüber der Dimerisierung zu 9.15. Der basischere Stickstoff kann aus der analogen Zwischenstufe 9.14 unter Angriff auf ein zweites Molekül 9.14 zum Dimeren 9.10 und unter Methan-Abspaltung zu 9.11 abreagieren. Wird der sterische Anspruch der Substituenten durch Wahl des 2,6-Diisopropylanilin-Restes in der Zwischenstufe 9.14 reduziert, so ist anstelle der Dimerisierung zu 9.9 der nukleophile Angriff des zweiten Anilin-Moleküls unter Bildung von 9.12 möglich. Daraus folgt, daß neben der Basenstärke der sterische Anspruch der Substituenten entscheidend auf die Produktverteilung einwirkt.



9.13



9.14



9.15

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Versuchsbedingungen, Meß- und Analysenmethoden

Aufgrund der Oxidations- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Substanzen wurden sämtliche Versuche unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Geräte (Schlenkgefäße, NMR-Rohre) wurden im ÖV ausgeheizt und mit nachgereinigtem Stickstoff gefüllt.

Lösungsmittel wurden nach gängigen Labormethoden mit Natrium, P_2O_5 und $LiAlH_4$ getrocknet, entgast und mit Stickstoff gesättigt.

Für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen standen die Geräte VARIAN EM-360 (^1H), VARIAN FT-80 (^{11}B , ^{13}C), JEOL FX-90Q (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F , ^{29}Si) und BRUKER WP-200 (^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ^{119}Sn) zur Verfügung. Als Standards dienten internes TMS (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), internes $CDCl_3$ (δ^1H : 7.24 ppm; $\delta^{13}C$: 77.0 ppm), C_6D_6 (δ^1H : 7.15 ppm, $\delta^{13}C$: 128.0 ppm), wobei die erhaltenen Werte auf TMS umgerechnet wurden, externes $BF_3 \cdot OEt_2$ (^{11}B), externe 1 M wäßrige Lösung von $AlCl_3$ (^{27}Al), externes CFC_3 (^{19}F) und $SnMe_4$ (^{119}Sn). Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebung relativ zum Standard ein positives Vorzeichen.

Die Aufnahme der Infrarotspektren (Flüssigkeiten als Kapillarfilm, Festsubstanzen in Nujol- bzw. Hostafionsuspensionen) erfolgte mit einem PERKIN-ELMER 325 IR-Spektrometer. Massenspektren wurden mit einem VARIAN ATLAS CH-7 Gerät aufgenommen. Flüssigkeiten wurden über den Gaseinlaß zugeführt, schwerflüchtige Feststoffe in einem Glasröhrchen oder Aluminiumtiegel direkt vor die Ionenquelle gebracht. Zur Berechnung von Isotopenmustern stand ein OLIVETTI P6060-Rechner mit den Programmen MOLMAS, MASPEC und MASFIT¹⁵⁰⁾ zur Verfügung.

Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

Entweichende Gasmengen wurden mittels einer Gasbürette aufgefangen und volumetrisch bestimmt.

Die C-, H- und N-Gehalte wurden durch Verbrennung im mikroanalytischen Labor des Hauses bestimmt. Einige Werte liegen wegen unvollständiger Verbrennung bei hohem B- oder Metallgehalt niedriger als berechnet. Fehler entstanden ebenfalls bei sehr empfindlichen Substanzen wegen unzureichender Schutzmaßnahmen bei der Einwaage. (Besonders gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindliche Verbindungen sind mit einem Stern * im Analysen-Teil des Versuches versehen. Obwohl diese Verbindungen in allen NMR-Spektren als reine Verbindungen vorlagen, treten aufgrund der obengenannten Eigenschaften teils grössere Abweichungen von den erwarteten Werten auf.)

Langsames Zutropfen von Lösungen im experimentellen Teil soll die Zugabe in ca. 30 min. ausdrücken. Die bei den beschriebenen Versuchen sowie im sonstigen Text verwendeten Bezeichnungen für die Bindungsgerüste der einzelnen Verbindungen werden bei den Abkürzungen erläutert.

Die Kernresonanzdaten der Verbindungen befinden sich entweder im experimentellen Teil beim betreffenden Versuch oder in den ebenfalls dort genannten Tabellen.

Ausgangsmaterialien

Handelspräparate:

Neben den in den Chemikalienausgaben der chemischen Institute erhältlichen Chemikalien und Lösungsmitteln wurden folgende Handels-

präparate eingesetzt:

NH_3 , HCl , MeNH_2 , Me_2NH , BF_3 , BF_3OEt_2 (BASF); Me_3SiCl (Bayer); BCl_3 , BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten); $^i\text{PrBr}$, EtBr (Fluka); C_6D_6 , CDCl_3 , SnCl_4 , tmpH , NaNH_2 , Me_2S , $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (Merck); $^n\text{BuLi}$, $^t\text{BuLi}$, GaMe_3 , GaEt_3 (chemetall); Me_3SiI , tert-Butylamin, Tri-tert-butyl-anilin, 2,6-Diisopropylanilin, AlEt_3 , AlMe_3 (ega)

Nichtselbstdargestellte Verbindungen (wobei den Spendern herzlicher Dank gebührt):

$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$, BH_3THF (AC III-Praktikum); BI_3 (Chr. Euringer); $^{10}\text{BBr}_3$, MeBBr_2 , Me_2BBr , $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{BNMe}_2$, $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{BMe}$ (St. Böck, tausend Dank); $(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me}))_2\text{BCl}$, GaCl_3 (E. Hanecker); $^t\text{BuBBr}_2$ (B. Glaser); $^i\text{Pr}_2\text{BCl}$ (B. Altmann); $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{H})\text{Et}$ (K. Neukirchinger); $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ (P. Otto)

Nach den angegebenen Literaturvorschriften wurden folgende Ausgangsverbindungen erhalten:

$\text{tmpB}(\text{Hal})_2^{1)}$ $\text{LiN}(^t\text{Bu})\text{SiMe}_3$, $\text{LiN}(\text{H})^t\text{Bu}$, $\text{Litmp}^{151)}$; $\text{B}(\text{OTf})_3^{152)}$; $\text{Me}_2\text{NBBr}_2^{122)}$; $\text{Et}_2\text{NBCl}_2^{153)}$; $^i\text{Pr}_2\text{NBCl}_2^{154)}$; $\text{HN}(^t\text{Bu})\text{SiMe}_3^{155)}$; $9\text{-OTf-9-BBN}^{156)}$; $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2^{157)}$; $\text{AlMe}_3\text{OEt}_2^{158)}$; $\text{GaCl}_3^{152)}$; Et_2GaCl , InPh_3 als 1.4-Dioxan-Komplex, GaPh_3 als 1.4-Dioxan-Komplex¹⁵⁹⁾; $\text{AlPh}_3^{160)}$; Me_2GaOMe , Et_2GaOMe , $\text{Et}_2\text{AlOMe}^{161)}$; $\text{HB}(\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2)_2^{162)}$; $\text{thexylBH}_2^{60)}$; disiamyl-Boran , $(^{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{BH}^{60)163)164)}$; Cl_2BHSM_2 , $\text{ClBH}_2\text{SM}_2^{106)}$; H_2BBrSM_2 , $\text{HBBR}_2\text{SM}_2^{107)}$; $\text{B}(\text{OEt})_3^{165)}$; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2^{166)}$; $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2^{170)}$; $\text{Me}_2\text{BNET}_2^{171)}$; $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{BCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{BOR}^{172)}$; $\text{PhB}(\text{OMe})_2^{167)}$; $(\text{HBNMe})_3^{168)}$; $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BMe}$, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{BMe}^{169)}$; $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BNMe}_2^{173)}$; $9\text{-X-9-BBN}^{174)}$; $\text{R}_n\text{BX}_{3-n}^{175)}$

Versuche zu Kapitel 2

Versuch 2.1: tert-Butyl(dimethylboryl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinomethylboryl)amin, 2.1

Zu 11.0 ml einer 0.362 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (4.1 mmol) wurden bei -196°C 4.1 mmol Trimethylboran ($p \approx 760$ Torr, $T = 293$ K, $V = 100$ cm³) kondensiert. Nach langsamen Auftauen unter Rühren auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei 50 Torr im Vak. abgezogen, wobei 1.07 g (97%) 2.1 als farbloses Öl zurück blieben. Schmelzpunkt: $18 - 20^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2$ (278.10)

Ber. C 69.10% H 13.05% N 10.07%

Gef. C 69.02% H 12.85% N 10.32%

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.58, 6H, BMe_2 ; 0.82, 3H, BMe

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 12.1, br., BMe, BMe_2

$\delta^{14}\text{N}(\text{C}_6\text{D}_6)$: -230.6 (500)

IR(Nujol/Hostafilon): 2900 - 1500 cm⁻¹ bandenfrei

1470 cm⁻¹ BN-Valenzschwingung

MS(70 eV; RT; ^{11}B) m/e = 263 ($\text{M}^+ - \text{Me}$; 1%); 222 (1; 100%)

Spektroskopische Daten: Tab. 2.2, 2.3, 2.4

Versuch 2.2: tert-Butyl(diphenylboryl) (2,2,6,6-tetramethylpiperidinophenylboryl)amin, 2.2

Zu einer Suspension von 1.00 g Triphenylboran (4.1 mmol) in ca. 20 ml Hexan wurden bei Raumtemperatur 14.75 ml einer 0.283 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (4.1 mmol) getropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur war ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein Iminoboran mehr vorhanden. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde abgefrittet und im ÖV getrocknet (0.65 g). Durch Einengen des Filtrats konnten insgesamt 1.65 g (86%) 2.2 als farblores Pulver isoliert werden.

Schmelzpunkt: 107 - 110°C

$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_2$ (464.32)

Ber. C 80.19% H 9.12% N 6.03% *

Gef. C 68.02% H 8.05% N 5.80%

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 149.6, BC; 138.8, 135.9, 130.8, 127.4, 126.8, 125.9, Ph

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 7.25 - 8.04, 15H, m, Ph

IR(Nujol/Hostaflon): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

1590 cm^{-1} Aromaten

570 cm^{-1} BC-Valenzschwingung

MS(70 eV; RT; ^{11}B): m/e = 464 (5%; M^+); 449 (15%; $\text{M}^+ - \text{Me}$),
387 (35%; $\text{M}^+ - \text{Ph}$); 299 (25%; $\text{M}^+ - \text{BPh}_2$);
222 (47%; 1) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 2.2, 2.3, 2.4

Versuch 2.3: tert-Butyl(di-n-butylboryl) (2,2,6,6-tetramethylpiperidino-n-butylboryl)amin, 2.3

Bei Raumtemperatur wurden zu 0.40 g (2.5 mmol) Tri-n-butylboran 8.80 ml einer 0.283 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.5 mmol) getropft. Nach 2 d Rühren bei Zimmertemperatur war die Reaktion ^{11}B -NMR-spektroskopisch abgeschlossen. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels blieben 0.95 g 2.3 (94%) als farbloses Öl zurück, das bei -78°C erstarrte. In unpolaren Lösungsmitteln löste sich 2.3 sehr gut.

$\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{N}_2$ (404.34)

Ber. C 74.26% H 13.46% N 6.93%

Gef. C 72.97% H 13.03% N 6.77%

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.87 - 1.24, m, 27H, $\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 14.4, $\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

20.1, br., N_2BC

24.0, br., NBC_2

26.6, 27.0, 27.5, 28.9, 30.2, 34.2, $\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

IR(flüssig): 1460 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

Spektroskopische Daten: Tab. 2.2 , 2.3, 2.4

Versuch 2.4: tert-Butyl(9-borabicyclo[3.3.1]nonyl) (2,2,6,6-tetramethylpiperidinomethylboryl)amin, 2.4

Bei -78°C wurden zu 0.34 g (2.5 mmol) 9-Methyl-9-BBN 8.90 ml einer 0.283 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.5 mmol) getropft. Dabei fiel der farblose Niederschlag des Adduktes aus. Nach 4 d Rühren bei Raumtemperatur war laut ^{11}B -NMR-Spektrum der farblosen klaren Lösung die Umsetzung abgeschlossen. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurden 0.83 g 2.4 (93%) als farbloses Pulver erhalten.

Schmelzpunkt: 82°C

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 1.95, 12H, Ha,b,c

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 22.9, Ca; 32.5, Cc; 23.1, Cd

Spektroskopische Daten: Tab. 2.2, 2.3, 2.4

Versuch 2.5: tert-Butyl(diisopropylboryl) (2,2,6,6-tetramethylpiperidino-isopropylboryl)amin, 2.5

Zu 0.31 g (2.2 mmol) Tri(isopropyl)boran wurden bei -78°C 7.92 ml einer 0.283 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.2 mmol) getropft. Nach 2 Wochen Rühren bei Raumtemperatur war die Reaktion abgeschlossen (^{11}B -NMR-spektroskopisch). Nach Verflüchtigen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 1.25 g eines Gemisches aus 2.5 und $(\text{tmpB}=\text{NCMe}_3)_2$, 2, im Verhältnis 3:1 erhalten.

Spektroskopische Daten: Tab. 2.2, 2.3, 2.4

Versuch 2.6: 2-tert-Butyl-1,1,3,5,5,9,9-heptamethyl-1-aluminata-
2-aza-4-azonia-3-bora-spiro[3.5]nonan, 2.6

Bei -78°C wurden 0.95 ml einer 2.191 M Lösung von Aluminiumtrimethyl in Hexan (2.1 mmol) langsam mit 3.50 ml einer 0.586 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.1 mmol) versetzt. Nach langsamen Auftauen auf Raumtemperatur und 24 h Rühren wurden flüchtige Anteile im Vakuum abgezogen, wobei 0.58 g 2.6 (96%) als farbloses Öl zurück blieben.

$C_{16}H_{36}AlBN_2$ (294.27)

Ber. C 63.31% H 12.53% N 9.53% *

Gef. C 51.82% H 10.04% N 7.93%

$\delta^{27}Al(C_6D_6)$: 105.0 (780)

$\delta^1H(C_6D_6)$: -0.11, 6H, $Al\overline{Me}_2$

0.78, 3H, $B\overline{Me}$

$\delta^{13}C(C_6D_6)$: 7.0, br., $Al\overline{Me}_2$; 18.9, br., $B\overline{Me}$

IR(Nujol/Hostaflon): 1210 cm^{-1} $AlC-\delta$ (sym.)

1380 cm^{-1} $AlC-\delta$ (antisym.)

575 cm^{-1} $\nu_{as} AlC_2$

700 cm^{-1} $\rho Al-CH_3$

MS(70 eV; RT; ^{11}B): m/e = 279 (2%; $M^+ - Me$); 248 (10%; $M' - 3me$;

u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 2.6, 2.7

Versuch 2.7: 2-tert-Butyl-1,1,3,5,5,9,9-heptamethyl-1-aluminata-
2-aza-4-azonia-3-bora-spiro[3.5]nonan, 2.6, über Alu-
miniumtrimethyl-diethyletherat

Zu 0.42 g Aluminiumtrimethyl-Ether (2.9 mmol) wurden bei -78°C
4.73 ml einer 0.612 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.9 mmol)
getropft. Nach mehrstündigem Rühren wurde auf Raumtemperatur er-
wärmt. Nach 6 d Rühren bei Zimmertemperatur war laut ^{11}B -NMR-Spek-
trum die Umsetzung vollständig. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum
verjagt. Dabei wurden 0.97 g 2.6 (91%) als farbloses, viskoses Öl
erhalten.

Spektroskopische Daten: Tab. 2.6, 2.7

Versuch 2.8: 2-tert-Butyl-1,1,3-triethyl-5,5,9,9-tetramethyl-1-
aluminata-2-aza-4-azonia-3-bora-spiro[3.5]nonan, 2.7

Bei -78°C wurden zu 0.38 g Aluminiumtriethyl (3.3 mmol) langsam
10.9 ml einer 0.306 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.3 mmol)
getropft. Nach mehrstündigem Rühren bei dieser Temperatur wurde lang-
sam auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach 5 d Rühren bei Zimmertempe-
ratur war ^{11}B -NMR-spektroskopisch die Reaktion abgeschlossen. Nach
Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum blieben 1.11 g 2.7 (99%) als
farbloses leichtbewegliches Öl zurück.

$C_{19}H_{42}AlBN_2$ (336.35)

Ber. C 67.85% H 12.59% N 8.33% *

Gef. C 62.97% H 11.84% N 7.69%

$\delta^{27}Al(C_6D_6)$: 150.0 (2600)

$\delta^1H(C_6D_6)$: 0.40, 4H, q, $AlCH_2CH_3$, $^3J(^1H^1H) = 7.3$ Hz

0.81 - 1.19, 5H, m, BCH_2CH_3

1.42, 6H, t, $AlCH_2CH_3$, $^3J(^1H^1H) = 7.3$ Hz

$\delta^{13}C(C_6D_6)$: 7.9, br., $AlCH_2CH_3$; 10.7, $AlCH_2CH_3$;

11.5, BCH_2CH_3 ; 14.2, br., BCH_2CH_3

IR(flüssig): 1460 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

1210 cm^{-1} $AlCH_2-\delta$ (sym.)

1375 cm^{-1} $AlCH_2-\delta$ (antisym.)

620 cm^{-1} $AlCH_2$ -rock

MS(70 eV; RT; ^{11}B): m/e = 336 (2%; M^+) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 2.6, 2.7

Versuch 2.9: Umsetzung von Aluminiumtriethyl mit $tmpB\equiv NCMe_3$, 1,
im Molverhältnis 1:3

Bei $-78^\circ C$ wurden zu 0.33 g Aluminiumtriethyl (2.9 mmol) langsam
28.3 ml einer 0.306 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (8.6 mmol)

getropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und mehrstündigem Rühren zeigte das aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale (37.8(114) und 3.8(154) im Verhältnis 1:2 (Verbindungen 2.7 und 1)). Auch nach 4 h Kochen unter Rückfluß reagierte 1 nicht weiter ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein zähes Öl zurück, daß durch eine farblose feste Substanz etwas getrübt war. Das ^{11}B -NMR-Spektrum in C_6D_6 zeigte zu diesem Zeitpunkt keine Anzeichen einer Dimerisierung des Iminoborans 1 zu 2. Es lag demnach ein Gemenge aus 2.7 und 1 vor ($\delta^{11}\text{B}$: 38.0(360) und 5.0(196) im Verhältnis 1:2). Nach 3 Monaten Rühren bei Raumtemperatur war laut ^{11}B -NMR-Spektrum die Dimerisierung vollständig ($\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 38.2(250) bzw. 35.0(300) für 2.7 bzw. 2 im Verhältnis 1:2).

Auch durch einen Überschuß an Iminoboran 1 läßt sich nur eine 1:1-Reaktion mit Aluminiumtriethyl beobachten.

Versuch 2.10: 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-1,1,3-triphenyl-1-aluminata-2-aza-4-azonia-3-bora-spiro[3.5]nonan,
2.8

Zu 0.26 g Aluminiumtriphenyl (1.0 mmol) wurden bei Raumtemperatur 3.99 ml einer 0.252 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (1.0 mmol) getropft. Nach 4 d Rühren bei Zimmertemperatur wurde der ausgefallene farblose Niederschlag abgefrittet und im ÖV getrocknet (0.38 g 2.8). Nach Einengen des Filtrates wurden weitere 0.08 g 2.8 (d. h. Gesamtausbeute 0.46 g (95%)) eines farblosen, feinpulvrigen Festkörpers erhalten, der sich bei 168 - 170°C unter Braunfärbung zersetzte.

$C_{31}H_{42}AlBN_2$ (480.49)

Ber. C 77.49% H 8.81% N 5.83% *

Gef. C 75.87% H 9.88% N 4.83%

$\delta^1H(CDCl_3)$: 7.22 - 8.11, m, 15H, Ph

$\delta^{13}C(CDCl_3)$: 126.8, 126.9, 127.1, 128.3, 128.7, 134.1, 137.6,
139.2, Ph

IR(C_6H_6): 720 cm^{-1} $\nu AlPh$

Spektroskopische Daten: Tab. 2.6, 2.7

Versuch 2.11: 2-tert-Butyl-1,1,3,5,5,9,9-heptamethyl-2-aza-4-
azonia-3-bora-1-gallata-spiro[3.5]nonan, 2.9

Bei $-78^\circ C$ wurden 0.38 g Galliumtrimethyl (3.3 mmol) langsam mit 10.9 ml einer 0.306 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.3 mmol) versetzt. Nach allmählichem Auftauen auf Zimmertemperatur und 5 d Rühren bei Raumtemperatur ($\delta^{11}B$ -NMR: fehlendes Signal bei ca. 5 ppm) wurden flüchtige Anteile im Vakuum verjagt, wobei 1.08 g 2.9 (97%) als farbloses, leichtbewegliches Öl erhalten wurden.

$C_{16}H_{36}BGaN_2$ (337.01)

Ber. C 57.02% H 10.77% N 8.31% *

Gef. C 61.52% H 10.96% N 6.87%

$\delta^1H(CDCl_3)$: -0.12, 6H, $GaMe_2$; 0.58, 3H, BMe

$\delta^{13}C(CDCl_3)$: 3.3, br., $GaMe_2$; 14.2, br., BMe

IR(flüssig): 1370 cm^{-1} GaMe- δ (sym.)

1210 cm^{-1} GaMe- δ (antisym.)

MS(70 eV; RT; ^{11}B ; ^{69}Ga): m/e = 336 (1%; M^+); 321 (100%; $\text{M}^+ - 15$);

224 (48%; $\text{M}^+ - 15 - \text{MeGa}=\text{NCMe}_3$) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 2.6, 2.7

Versuch 2.12: 2-tert-Butyl-1,1,3-triethyl-5,5,9,9-tetramethyl-2-aza-4-azonia-3-bora-1-gallata-spiro[3.5]nonan, 2.10

0.34 g Galliumtriethyl (2.2 mmol) wurden bei -78°C langsam mit 7.18 ml einer 0.306 M Lösung des Iminoborans in Hexan (2.2 mmol) versetzt. Nach mehrstündigem Rühren bei -78°C und 24 h Rühren bei Zimmertemperatur wurden flüchtige Anteile im Vakuum verjagt, wobei 0.76 g 2.10 (92%) als farbloses, leichtbewegliches, äußerst hydrolyseempfindliches Öl erhalten wurden.

$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BGaN}_2$ (379.09)

Ber. C 60.20% H 11.17% N 7.39%

Gef. C 19.07% H 7.45% N 7.03%

$\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: 10.8, BCH_2CH_3 ; 11.4, 11.5, GaCH_2CH_3 , GaCH_2CH_3 ;

14.0, br., BCH_2CH_3

IR(flüssig): 1351 cm^{-1} GaCH_2 - δ (sym.)

1170 cm^{-1} GaCH_2 - δ (antisym.)

625 cm^{-1} GaCH_2 -rock

MS(70 eV; RT; ^{11}B ; ^{69}Ga): m/e = 349 (7%; $\text{M}^+ - \text{Et}$); 239 (5%; tmpGaEt^+);

126 (100%; $\text{tmp}^+ - \text{Me}$) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 2.6 2.7

Versuch 2.13: 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-1,1,3-triphenyl-
2-aza-4-azonia-3-bora-1-indiumata-spiro[3.5]nonan,
2.11

0.95 g Indiumtriphenyl-1.4-Dioxan (2.2 mmol) wurden in 15 ml Hexan gelöst und bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min. mit 7.15 ml einer 0.306 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.2 mmol) versetzt. Nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur wurden flüchtige Anteile im Vakuum verjagt, wobei 1.12 g 2.11 (89%) vom Schmelzpunkt 133 - 135°C (Zers.) erhalten wurden.

$C_{31}H_{42}BInN_2$ (568.32)

Ber. C 65.52% H 7.45% N 4.93%

Gef. C 63.37% H 7.30% N 4.93%

$\delta^1H(CDCl_3)$: 7.37 - 8.07, m, 15H, Aromaten

$\delta^{13}C(CDCl_3)$: 126.5, C_{para} von BPh; 126.9, C_{meta} von BPh;

127.3, C_{ortho} von BPh; 127.9, C_{ortho} von $InPh_2$;

134.0, C_{para} von $InPh_2$; 138.6, C_{meta} von $InPh_2$;

144.0, br., C_{ipso} von BPh; 156.5, br., C_{ipso} von $InPh_2$

IR(Nujol/Hostafilon): 1460 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

440 cm^{-1} InN-Valenzschwingung

MS(70 eV; RT; ^{11}B ; ^{115}In): m/e = 568 (2%; M^+); 491 (5%; $M^+ - Ph$)

u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 2.6, 2.7

Versuch 2.14: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Tetramethylstannan

Zu 10.0 ml einer 0.227 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.3 mmol) wurden 0.31 ml Tetramethylstannan (2.3 mmol) gegeben. Nach mehrtägigem Kochen unter Rückfluß mit einem Überschuß an Tetramethylstannan (4.0 ml; 29.4 mmol) wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch nur die Bildung von dimerem Iminoboran ($\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}): 35.0(200)$) beobachtet.

Versuch 2.15: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Lithiumphenyl

Zu 8.00 ml einer 0.248 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.0 mmol) wurden bei ca. -60°C unter Rühren 1.0 ml einer 2 M Lösung von Lithiumphenyl in Ether/Benzol (2.0 mmol) getropft, wobei eine klare gelbgefärbte Lösung entstand. Nach Auftauen auf Zimmertemperatur zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum nach 1 h 2 Signale bei 32.1 bzw. 34.9 (2) im Verhältnis 3:2. Über Nacht fiel der farblose Niederschlag von 2 aus, der abgefrittet und im ÖV getrocknet wurde (0.11 g (24%); $\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3): 35.3(150)$). Nach 2 Wochen Rühren bei Raumtemperatur zeigte auch das Filtrat das ^{11}B -NMR-Signal von 2.

Versuche zu Kapitel 3

Versuch 3.1: tert-Butyl(di(3-methylbut-2-yl)boryl) (2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amin, 3.1

Zu 4.0 mmol frisch synthetisiertem sym-Tetrasiamyldiboran(6) wurden bei Zimmertemperatur 8.65 ml einer 0.462 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (4.0 mmol) getropft. Nach 24 h Rühren war ^{11}B -NMR-spektroskopisch die Reaktion abgeschlossen. Durch Abziehen flüchtiger Anteile im Vakuum wurden 1.47 g 3.1 (97%) als farbloses, zähflüssiges Öl erhalten.

$\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_2$ (376.29)

Ber. C 73.42% H 13.39% N 7.44% *

Gef. C 74.25 % H 13.66% N 11.49%

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 48.4(586), NBC₂

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 16.6, br., BC; 23.0, BCH(CH₃)CH(CH₃)₂;

22.7, BCH(CH₃)CH(CH₃)₂; 55.7, BCH(CH₃)CH(CH₃)₂

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 3.78, br., 1H, BH; 1.36, 1.35, 2x3H, BCH(CH₃)CH(CH₃)₂;

1.01, 1.08, 2x6H, BCH(CH₃)CH(CH₃)₂

IR(CsBr): 2490 cm⁻¹ νBH_t

1465 cm⁻¹ BN-Valenzschwingung

MS(70 eV; RT; ^{11}B): m/e = 376 (28%; M⁺); 361 (14%; M⁺ - Me); 319

(40%; M⁺ - C₄H₈ - H); 305 (100%; M⁺ - C₅H₁₀ -

H); 235 (100%; 305 - C₅H₁₀); 222 (24%; 1 =

235 - BH₃) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab.3.2, 3.3

Versuch 3.2: tert-Butyl(dicyclohexylboryl) (2,2,6,6-tetramethyl-
piperdinoboryl)amin, 3.2

Zu 0.65 g Tetracyclohexyldiboran(6) (3.6 mmol) wurden bei Raumtemperatur 7.90 ml einer 0.462 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.6 mmol) getropft, wobei das Hydridoboran langsam in Lösung ging. Nach 2 h Rühren fiel aus der klaren Lösung ein farbloser Niederschlag aus. ^{11}B -NMR-spektroskopisch war die Reaktion nach 4 d Rühren abgeschlossen. Durch Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 1.50 g 3.2 (98%) als farbloses, feinkörniges Pulver erhalten.

Schmelzpunkt: 122 - 124°C unter Zersetzung

$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_2$ (400.31)

Ber. C 75.01% H 12.59% N 7.00%

Gef. C 73.54% H 10.25% N 6.77%

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 46.1(460), NBC_2

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 1.78, br., 20H, cyclo- C_6H_{11} ; 2.15, br., 1H, BH

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 27.7, para-C von cyclo- C_6H_{11} ; 28.7, meta-C von cyclo-
 C_6H_{11} ; 28.9, ortho-C von cyclo- C_6H_{11} ; 24.1, br., BC

IR(Nujol/Hostafilon): 1465 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

2470 cm^{-1} νBH_t

MS(70 eV; RT; ^{11}B): m/e = 400 (75%; M^+); 385 (15%; $\text{M}^+ - \text{Me}$); 317
(100%; $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{H}$) u.a.

Spektroskopische Daten: Tab. 3.2, 3.3

Versuch 3.3: tert-Butyl(9-borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amin, 3.3

Zu 0.30 g 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (2.8 mmol) in 10 ml Pentan wurden bei -78°C langsam 12.3 ml einer 0.227 M Lösung des Iminoborans 1 in Pentan (2.8 mmol) getropft. Nach 2 h Rühren wurde in einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und danach das Lösungsmittel bei 50 Torr abgezogen. Es blieb ein hellgelbes Öl zurück, das nach Zugabe von 1 ml Hexan und Kühlen zu einem farblosen Pulver erstarrte. Nach Abfritten und Trocknen im ÖV fielen 0.91 g 3.3 (95%) vom Schmelzpunkt $65 - 67^{\circ}\text{C}$ an.

$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_2$ (344.20)

Ber. C 73.28% H 12.30% N 8.14% *

Gef. C 75.43% H 12.75% N 7.43%

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 48.8(180)

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 1.05, 2H Hd; 1.90, 12H, Ha,b,c

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 23.5, Ca; 26.5, Cd; 33.0, Cc; 33.2, Cb

IR(Nujol/Hostaflon): 2475 cm^{-1} νBH_t

1465 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

MS(70 eV; RT; ^{11}B): m/e= 344 (95%; M^+); 329 (90%; $\text{M}^+ - \text{Me}$); 288 (15%; $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$); 261 (93%; $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9$) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 3.2, 3.3

Versuch 3.4: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Diethylborchlorid

Zu 0.52 g (5.0 mmol) Diethylborchlorid wurden bei -78°C unter Rühren 43.80 ml einer 0.292 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (5.0 mmol) getropft. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus, der beim Erwärmen auf Zimmertemperatur in Lösung ging. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung 7 Signale ($\delta^{11}\text{B}$: 74.4, Et_2BCl ; 53.5, 3.4; 31.0, 50.9, 3.4a; 46.7, 40.7, 3.4b; 23.3 im Verhältnis 1:1:1:1:1:1:1). Die Reaktionslösung wurde nun einen Tag unter Rückfluß gekocht und dann auf ca. die Hälfte eingeeengt. Das aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte dieselben Signale, allerdings lag nun Verbindung 3.4 als Hauptprodukt vor (3:1:1 für 3.4, 3.4a und 3.4b). Der ausgefallene gelbliche Niederschlag wurde abgefrittet und im ÖV getrocknet (0.53 g (35% bzgl. eines 1:1-Adduktes). Im ^{11}B -NMR-Spektrum in CDCl_3 -Lösung waren auch hier neben dem Signal von 3.4 auch 3.4a und 3.4b zu sehen (im Verhältnis 9:1:1).

Spektroskopische Daten: Tab. 3.4, 3.5, 3.6, 3.7

Versuch 3.5: 2-tert-Butyl-1,3-diethyl-5,5,9,9-tetramethyl-2-aza-4-azonia-1.3-dibora-spiro[3.5]nonyl-bromid, 3.5

Zu 0.90 g (6.0 mmol) Diethylborbromid wurden bei ca. -50°C unter Rühren 6.32 ml einer 0.960 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (6.0 mmol) getropft. Bei der heftigen Reaktion (Nebelbildung) entstand ein farbloser Niederschlag, der auch nach Auftauen

auf Zimmertemperatur nicht in Lösung ging. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abkondensiert und das farblose Pulver im Pulver im ÖV getrocknet. Dabei fielen 2.25 g 3.5 (83%) vom Schmelzpunkt 98 - 103°C unter Zersetzung an.

$C_{17}H_{37}B_2BrN_2$ (371.03)

Ber. C 55.03% H 10.05% N 7.55%

Gef. C 54.08% H 10.32% N 7.35%

$\delta^1H(CDCl_3)$: 0.88 - 1.03, 10H, m, BCH_2CH_3

$\delta^{13}C(CDCl_3)$: 8.7, BCH_2CH_3

10.0, br., BCH_2CH_3

Spektroskopische Daten: Tab.3.6, 3.7

Versuch 3.6: 1-(1'.2'-3'.4'-dibenzo)-3-bromo-2-tert-butyl-5,5,9,9-tetramethyl-2-aza-4-azonia-1-borata-3-bora-dispiro-[3'.4'.3.5]tridecan, 3.6

Zu 10.0 ml einer 0.248 M Lösung des Iminoborans 1 in Pentan (2.5 mmol) wurden bei -78°C 0.60 g schwach gelbes 9-Borafluoren-9-yl-bromid (2.5 mmol) als Suspension in 12 ml Hexan rasch getropft, die sich in eine farblose Suspension umwandelte. Nachdem langsam auf Zimmertemperatur erwärmt wurde, war ^{11}B -NMR-spektroskopisch in der überstehenden Lösung kein Bor mehr nachweisbar. Der Niederschlag wurde abgefrittet und nach Waschen mit Pentan im ÖV getrocknet, wobei 0.70 g 3.6 (62%) mit einer Zersetzungstemperatur von 165°C anfielen.

$C_{25}H_{35}B_2BrN_2$ (465.10)

Ber. C 64.56% H 7.58% N 6.02%

Gef. C 64.65% H 7.53% N 5.90%

$\delta^1H(CDCl_3)$: 7.07 - 7.59, 8H, Aromaten

$\delta^{13}C(C_6D_6)$: 120.1, Cb; 127.0, Cc; 129.1, Cd; 131.3, Ce; 142.1, Ca

IR(Nujol/Hostaflon): 2800 - 1650 cm^{-1} bandenfrei

430 cm^{-1} ν_{BBr}

MS(70 eV; RT; ^{11}B ; ^{79}Br): m/e = 464 (5%; M^+) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 3.8, 3.9

Versuch 3.7: 2-tert-Butyl-1,3-diethyl-5,5,9,9-tetramethyl-2-aza-
4-azonia-1.3-dibora-spiro[3.5]nonyl-iodid, 3.7

Zu 0.94 g (4.8 mmol) Diethylboriodid wurden bei $-78^\circ C$ 16.80 ml einer 0.283 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (4.8 mmol) unter Rühren getropft. Mit Beginn des Zutropfens fiel ein farbloser Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt, und dann das Unlösliche abgefrittet und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.91 g 3.7 (95%)

Schmelzpunkt: 105 - 110°C Zersetzung unter Braunfärbung

$C_{17}H_{37}B_2N_2I$ (417.87)

Ber. C 48.86% H 8.92% N 6.70%

Gef. C 45.94% H 8.30% N 6.62%

$\delta^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: 0.81 - 1.34, m, 10H, BCH_2CH_3

$\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: 9.1, BCH_2CH_3 ; 11.0, br., BCH_2CH_3

IR(Nujol/Hostafilon): 1455 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

MS(70 eV; RT; ^{11}B): m/e = 291 (3%; $\text{M}^+ - \text{I}$) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 3.6, 3.7

Versuch 3.8: 9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl-tert-butyl (2,2,6,6-tetramethylpiperidinotriflatoboryl)amin, 3.8

Zu einer Lösung von 0.70 g 9-Triflato-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (2.6 mmol) in 10 ml Hexan wurden bei -78°C unter Rühren 6.73 ml einer 0.384 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.6 mmol) getropft, wobei sich die Reaktionslösung leicht trübte. Nach Auftauen auf Raumtemperatur lag eine klare Lösung vor. Nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zurück blieben 1.13 g 3.8 (89%) als schwachgelbes Pulver.

Zersetzungstemperatur: 85°C

$\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (492.26)

Ber. C 53.68% H 8.40% N 5.69% *

Gef. C 53.47% H 9.00% N 10.78%

$\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3)$: 55.6 (500)

$\delta^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: 1.26, 2H, Hc

$\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: 22.1, Ca; 36.7, Cb, Cc; 26.1, Cd

$\delta^{19}\text{F}(\text{CDCl}_3)$: -75.9

Spektroskopische Daten: Tab. 3.4, 3.5

Versuch 3.9: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Diethylaminodimethylboran

Zu 0.19 g Diethylaminodimethylboran (1.7 mmol) wurden bei Raumtemperatur 2.0 ml einer 0.593 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (1.2 mmol) getropft. Nach 3 d Rühren bei Zimmertemperatur war ^{11}B -NMR-spektroskopisch keine Umsetzung zu beobachten. Daraufhin wurde die Lösung bei ca. 200 Torr auf ein Drittel eingeeengt. Nach weiteren vier Wochen wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen.

$\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan})$: 45.6, Me_2BNEt_2 ; 35.8, 2; 27.8, ? und 4.8, 1

im Verhältnis 5:2:2:1

Versuch 3.10: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Diethylaminodiphenylboran

Zu 0.93 g Diethylaminodiphenylboran (3.9 mmol) wurden bei Raumtemperatur 5.80 ml einer 0.593 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.4 mmol) getropft, wobei das Organoboran in Lösung ging. Anschließend wurde 24 h unter Rückfluß gekocht. Das danach aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte neben Et_2NBPh_2 ($\delta^{11}\text{B}$: 42.7) und unumgesetztem 1 dimeres Iminoboran 2 ($\delta^{11}\text{B}$: 35.5) im Verhältnis 4.5:1:2 an. Der ausgefallene farblose Niederschlag des in Methanol unlöslichen 2 wurde abgefrittet und im ÖV getrocknet (0.13 g (17%)), und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 35.4(245), 2

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 1.48, 12H, H_{6,7}; 1.53, 9H, CMe₃; 1.70, m, 6H, H_{2,3,4}

Versuch 3.11: 3-tert-Butyl-1-ethyl-4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2-diphenyl-3-aza-1-azonia-4-bora-2-borata-cyclobutan, 3.11

1.20 g (Ethylamino)diphenylboran (5.7 mmol) wurden in 15 ml Hexan gelöst und auf -55°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 20.0 ml einer 0.227 M Lösung des Iminoborans 1 in Pentan (4.5 mmol) unter Rühren zugetropft. Nach 16 h Kochen unter Rückfluß war noch kein vollständiger Umsatz laut ^{11}B -NMR-Spektrum erreicht. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus. Die Lösung zeigte folgende ^{11}B -NMR-Signale ($\delta^{11}\text{B}$: 42.5, $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{H})\text{Et}$; 30.5; 25.0; 4.3, 1; 3.1). Der Niederschlag wurde abgefrittet und im ÖV getrocknet: Ausbeute: 0.45 g 3.11 (22%) vom Schmelzpunkt 135 - 138°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{N}_3$ (431.29)

Ber. C 75.19% H 10.05% N 9.74%

Gef. C 73.06% H 9.74% N 7.47%

$\delta^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: 0.88, t, 3H, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3 ;

2.49, q, 2H, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3 ;

7.17 - 7.56, m, 10H, Aromaten

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 18.7, NCH_2CH_3 ; 37.1, NCH_2CH_3 ; 126.5, 127.3, 128.4,
135.2, Aromaten

IR(KBr): 300 cm^{-1} ν_{NH}

MS(70 eV; RT; ^{11}B): $m/e = 431$ (36%; $\text{M}^{+\bullet}$); 416 (78%; $\text{M}^{+\bullet} - \text{Me}$);
354 (100%; $\text{M}^{+\bullet} - \text{Ph}$); 290 (75%; 416 - (tmp -
Me)) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 3.8, 3.9

Versuch 3.12: 3-tert-Butyl-1,1-diethyl-2-(2',2',6',6'-tetramethyl-
piperidin-1-yl)-(5.6-7.8)dibenzo)-3-aza-1-azonia-
2-bora-4-borata-spiro[3.4]octan, 3.12

Zu einer Suspension von 1.59 g 9-Diethylamino-9-borafluoren (6.7
mmol) in ca. 10 ml Hexan wurden bei -78°C 36.85 ml einer 0.183 M
Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (6.7 mmol) getropft. Nach Auf-
tauen auf Raumtemperatur und 24 h Rühren bei Zimmertemperatur war
die gelbe Trübung des Borafluoren-Derivates verschwunden. Der ausge-
fallene farblose Niederschlag wurde abgefrittet und im ÖV getrok-
net (1.40 g 3.12 (45%)). Das Filtrat wurde verworfen.

Schmelzpunkt: $120 - 123^\circ\text{C}$ unter Zersetzung

$\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{B}_2\text{N}_3$ (457.32)

Ber. C 76.17% H 9.92% N 9.19% *

Gef. C 70.94% H 9.48% N 8.53%

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.51, 6H, t, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3 ;

2.92, 4H, q, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3 ;

7.16 - 7.76, 8H, m, Aromaten

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 11.5, NCH_2CH_3 ; 44.4, NCH_2CH_3 ; 149.8, Ca; 133.2, Ce;

127.6, Cd; 125.9, Cc; 119.5, Cb

IR(Nujol/Hostafilon): 1505 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

Spektroskopische Daten: Tab. 3.8, 3.9

Versuch 3.13: 2-tert-Butyl-1,1-diisobutyl-5,5,9,9-tetramethyl-1-aluminata-2-aza-4-azonia-3-bora-spiro[3.5]nonan,
3.13

Bei Raumtemperatur wurden zu 3.0 ml einer 0.960 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.9 mmol) 2.9 ml einer 1.0 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan (2.9 mmol), welches in 10 ml Hexan aufgenommen wurde, getropft. Nach 24 h Rühren war ^1B -NMR-spektroskopisch die Umsetzung vollständig. Durch Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum blieben 1.05 g 3.13 (99%) als farbloses, leichtbewegliches Öl zurück.

$\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{AlBN}_2$ (364.41)

Ber. C 69.22% H 12.72% N 7.69% *

Gef. C 68.21% H 12.08% N 8.62%

$\delta^{27}\text{Al}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 109.5(1958)

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.46, d, 4H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.3 \text{ Hz}$;
 1.22, d, 12H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.3 \text{ Hz}$;
 2.20, m, 2H, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3\text{J}(\text{H}^1\text{H}) = 6.3 \text{ Hz}$
 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 28.8, 29.2, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
 32.7, $\text{AlCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

IR(flüssig): $2460 \text{ cm}^{-1} \text{ vBH}_t$

Spektroskopische Daten: Tab. 3.13, 3.14

Versuch 3.14: 2-tert-Butyl-1,1-diethyl-3-methoxy-5,5,9,9-tetra-
 methyl-1-aluminata-2-aza-4-azonia-3-bora-spiro[3.5]-
 nonan, 3.14

Bei Raumtemperatur wurden zu 0.26 g festem Diethylmethoxyalan
 (2.2 mmol) 9.04 ml einer 0.252 M Hexan-Lösung des Iminoborans 1
 (2.2 mmol) unter Rühren getropft, wobei mit zunehmender Reaktions-
 zeit eine immer stärker werdende Trübung auftrat. Nach 9 d Rühren
 war die Umsetzung vollständig (^{11}B -NMR-Spektrum). Durch Abziehen
 flüchtiger Anteile im Vakuum wurden 0.72 g 3.14 (93%) als farbloser
 Festkörper erhalten.

Zersetzungstemperatur: $102 - 104^\circ\text{C}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{AlBN}_2\text{O}$ (338.25)

Ber. C 63.90% H 11.92% N 8.28% *

Gef. C 59.40% H 11.13% N 8.51%

$\delta^{27}\text{Al}(\text{CDCl}_3)$: 58.7(1600)

$\delta^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: 3.57, 3H, OCH_3

IR(Nujol/Hostaflon): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

1470 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

Spektroskopische Daten: Tab. 3.13, 3.14

Versuch 3.15: 2-tert-Butyl-1,1,5,5,9,9-hexamethyl-3-methoxy-2-
aza-4-azonia-3-bora-1-gallata-spiro[3.5]nonan, 3.15

Zu 0.64 g Dimethylgalliummethoxid (4.9 mmol) wurden bei -78°C langsam 19.41 ml einer 0.252 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (4.9 mmol) getropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur, 24 h Rühren und Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 1.40 g 3.15 (81%, "niedrige" Ausbeute durch eine hydrolysierte NMR-Probe der Reaktionslösung) als farbloses Öl erhalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BGaN}_2\text{O}$ (353.01)

Ber. C 54.44% H 10.28% N 7.94% *

Gef. C 55.99% H 10.53% N 8.88%

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.13, 6H, GaMe_2 ; 3.56, 3H, OMe

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 3.4, GaMe_2 ; 53.2, q, OMe

IR(flüssig): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

540 cm^{-1} νGaC_2 (sym.)

680 cm^{-1} $\rho\text{Ga-CH}_3$

1410 cm^{-1} νBN

1370 cm^{-1} δGaC_2 (antisym.)

MS (70 eV; RT; ^{11}B ; ^{69}Ga): m/e = 352 (7%; M^+); 337 (70%; $\text{M}^+ - \text{Me}$)

u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 3.13, 3.14

Versuch 3.16: 2-tert-Butyl-1,1-diethyl-5,5,9,9-tetramethyl-3-methoxy-2-aza-4-azonia-3-bora-1-gallata-spiro[3.5]-nonan, 3.16

Zu 0.35 g (2.2 mmol) Diethylgalliummethoxid wurden bei -40°C 8.85 ml einer 0.252 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.2 mmol) getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, wobei 0.83 g 3.16 (98%) als farbloses Öl erhalten wurden.

$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{BGa}\text{N}_2\text{O}$ (381.06)

Ber. C 56.74% H 10.58% N 7.35% *

Gef. C 58.84% H 10.69% N 8.86%

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 3.56, 3H, OMe

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 10.3, $\text{Ga}\text{CH}_2\text{CH}_3$; 11.2, GaCH_2CH_3 ; 53.2, OCH_3

IR(flüssig): 520 cm^{-1} νGaC_2 (sym.)

625 cm^{-1} $\rho\text{Ga-CH}_3$

2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

Spektroskopische Daten: Tab. 3.13, 3.14

Versuch 3.17: 2-tert-Butyl-1-chloro-1,3-diethyl-5,5,9,9-tetramethyl-2-aza-4-azonia-3-bora-1-gallata-spiro[3.5]-nonan, 3.17

Bei -78°C wurden 0.39 g (2.4 mmol) Diethylgalliumchlorid langsam mit 9.82 ml einer 0.252 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.4 mmol) versetzt, wobei sich langsam ein farbloser Niederschlag entwickelte, der beim Auftauen auf Raumtemperatur wieder in Lösung ging. Nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur wurden flüchtige Anteile im Vakuum abgezogen. Zurück blieben 0.89 g 3.17 (93%) als farbloses, zähflüssiges Öl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{BClGaN}_2$ (385.48)

Ber. C 52.97% H 9.67% N 7.27%

Gef. C 51.90% H 9.64% N 6.56%

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 10.2, BCH_2CH_3 ; 11.2, br., 11.3, GaCH_2CH_3 ;
15.2, br., BCH_2CH_3

IR(flüssig): keine νGaC_2 -Schwingung bei ca. 540 cm^{-1}
2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

MS(70 eV; RT; ^{11}B ; ^{35}Cl ; ^{69}Ga): m/e = 349 (7%; $\text{M}^+ - \text{Cl}$); 252
(13%; $\text{tmpB}(\text{Et})\text{N}(\text{H})\text{CMe}_3^+$); 126
(100%; $\text{tmp} - \text{Me}$) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 3.13, 3.14

Versuche zu Kapitel 4

Versuch 4.1: tert-Butyl-(2-(2,3-dimethylbutyl)boryl) (2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amin, 4.1

Zu frisch hergestelltem sym-Dithexyldiboran(6) (5.0 mmol) wurden bei Raumtemperatur langsam 10.80 ml einer 0.462 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (5.0 mmol) getropft. Nach 8 d Rühren bei Zimmertemperatur war nach Ausweis durch das ^{11}B -NMR-Spektrum die Reaktion beendet. Durch Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 1.19 g 4.1 (98%) als farbloses, leichtbewegliches Öl erhalten.

$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_2$ (320.18)

Ber. C 71.28% H 13.22% N 8.75%^{*}

Gef. C 72.14% H 13.11% N 11.21%

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 44.9, m

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.94, 6H, C($\underline{\text{CH}_3}$)₂

0.91, 6H, d, CH($\underline{\text{CH}_3}$)₂, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 6.6 \text{ Hz}$

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 18.6, CH($\underline{\text{CH}_3}$)₂; 22.5, C($\underline{\text{CH}_3}$)₂; 29.0, br., BC;

37.3, CH($\underline{\text{CH}_3}$)₂

IR(flüssig): 2450 cm^{-1} νBH_t

MS(15 eV; RT; ^{11}B): m/e = 236 (32%; $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}$); 180 (9%; 236 -

C_4H_8) u. a.

(Bei 130°C/10⁻² Torr trat Zersetzung ein. Im auf -196°C gekühlten Kondensat konnte ^1H -NMR-spektroskopisch 2,3-Dimethylbut-2-en nach-

gewiesen werden ($\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.97). Aus dem öligen Rückstand ließ sich destillativ keine definierte Verbindung isolieren).

Spektroskopische Daten: Tab.3.2, 3.3

Versuch 4.2: 2-tert-Butyl-1,5,5,9,9-pentamethyl-3,3-dibrom-2-aza-4-azonia-1- ^{10}B -bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, 4.2

Zu 0.54 g ^{10}B -Methylbordibromid (2.9 mmol) wurden bei ca. -40°C langsam 4.92 ml einer 0.593 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.9 mmol) getropft. Nach 1 h Rühren bei -40°C wurde langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum verjagt, wobei 1.04 g 4.2¹⁾ (88%) als farbloses Pulver anfielen.

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.0(107) und 37.9(300) im Verhältnis 7:1

$\delta^{10}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 38.1(200) und 0.3(52) im Verhältnis 4.4:1

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 6.1, br., BMe; 15.7, C3; 27.2, 32.4, C6,7; 31.0, CMe₃; 41.2, C2,4; 52.8, CMe₃; 62.0, C1,5 als intensivste Signale

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.57, 3H, BMe; 1.08 - 1.36, m, 6H, H2,3,4; 1.42, 9H, CMe₃; 1.64, 1.69, 2x6H, H6,7

Nach Aufschlännen in 20 ml Hexan wurde für 3 h unter Rückfluß gekocht. Die danach aufgenommenen B-NMR-Spektren führten zu folgendem Ergebnis:

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 38.5(123) und 0.0(37) im Verhältnis 1:1

$\delta^{10}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 38.1(125) und -0.6(58) im Verhältnis 1:1

Versuch 4.3: 2-tert-Butyl-1,5,5,9,9-pentamethyl-3,3-dibrom-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, 4.2 über $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2\text{SMe}_2$ unter scrambling

Bei -78°C wurden zu 0.75 g 10-Bor-Methylbordibromid (4.0 mmol) langsam 0.33 ml frisch destilliertes Dimethylsulfid (4.5 mmol) getropft, wobei unter heftiger Reaktion das farblose Lewis-Säure-Base-Addukt ausfiel. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und Aufschlännen des Adduktes in 5 ml Hexan wurden 6.32 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (4.0 mmol) in 5 ml Hexan unter schwach exothermer Reaktion zugetropft. Ein nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte Signale bei 35.3 und -0.6 ppm im Verhältnis 1:1.

Spektroskopische Daten: Tab. 5.4, 5.5, 5.6

Versuch 4.4: 2-tert-Butyl-1,3-dibrom-5,5,9,9-tetramethyl-3-phenyl-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, 4.4

Zu 1.98 g (8.0 mmol) Phenylbordibromid wurden unter Rühren bei -78°C 8.40 ml einer 0.960 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (8.0 mmol) getropft. Eine heftige Reaktion wurde durch Nebelbildung angezeigt. Nach Auftauen auf Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch 2 d gerührt. Dabei fiel ein schwach gelbgefärbter Niederschlag aus. Durch Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum fielen 3.87 g 4.4 (98%) als schwachgelbes Pulver an, das sich bei $82 - 83^\circ\text{C}$ unter Braunfärbung zersetzte.

$C_{19}H_{32}B_2Br_2N_2$ (469.92)

Ber. C 48.56% H 6.86% N 5.96%

Gef. C 44.73% H 7.11% N 5.21%

Spektroskopische Daten: Tab. 5.4, 5.5, 5.6

Versuch 4.5: tert-Butyl-(tert-butylbromoboryl) (2,2,6,6-tetramethylpiperidinobromoboryl)amin, 4.5

Zu einer Lösung von 0.33 g tert-Butyldibromboran (1.5 mmol) in 3 ml Hexan wurden bei $-78^{\circ}C$ langsam 4.70 ml einer 0.306 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (1.5 mmol) getropft, wobei nach ein-stündigem Rühren ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach Auftauen auf Zimmertemperatur ging dieser vollständig in Lösung. Da nach 4 d Rühren bei Raumtemperatur ^{11}B -NMR-spektroskopisch die Reaktion abgeschlossen war, wurde das Lösungsmittel im Vakuum verjagt, wo-bei 0.61 g 4.5 (93%) als farbloser Feststoff erhalten wurden.

Schmelzpunkt: $78 - 81^{\circ}C$ unter Zersetzung

$C_{17}H_{36}B_2Br_2N_2$ (449.92)

Ber. C 45.38% H 8.07% N 6.23% *

Gef. C 46.62% H 9.23% N 6.07%

$\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}): 38.7(203)$

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6): 1.11, 9\text{H}, \text{BCMe}_3$

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6): 27.6, \text{br.}, \text{BCMe}_3; 32.9, \text{BCMe}_3$

IR(Nujol/Hostaflon): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

750 cm^{-1} vBBr

MS(70 eV; RT; ^{11}B ; ^{79}Br): m/e = 433 (2%; $\text{M}^+ - \text{Me}$); 392 (8%; $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$); 370 (5%; $\text{M}^+ - \text{Br}$); 336 (64%; $\text{M}^+ - 2\text{C}_4\text{H}_8$); 287 (80%; $\text{M}^+ - \text{Me} - \text{tBuBBr}$) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab.. 5.1, 5.2, 5.3

Versuch 4.6: tert-Butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinomethoxyboryl) (phenylmethoxyboryl)amin, 4.6

Zu 0.40 g Dimethoxy(phenyl)boran 2.7 mmol) wurden bei ca. -50°C langsam 4.15 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.7 mmol) getropft und die farblose klare Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein farblores Pulver zurück, das aus 5 ml Hexan umkristallisiert wurde. Nach dreitägigem Stehen bei -78°C wurden die farblosen Kristalle in der Kälte abgefrittet und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 0.88 g 4.6 (89%) vom Schmelzpunkt $76 - 77^\circ\text{C}$

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (372.16)

Ber. C 67.77% H 10.29% N 7.53% *

Gef. C 71.85% H 11.28% N 6.76%

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 33.1 (350)

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 3.08, 3.44, 2x3H, OCH_3 ; 7.07 - 7.31, m, 5H, Ph

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 50.8, 54.3, OCH_3 ;

126.9, 127.6, 132.4, 134.1, Aromaten

$\text{IR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

1460 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

$\text{MS}(70 \text{ eV}; \text{RT}; ^{11}\text{B})$: $m/e = 372$ (34%; M^+); 357 (22%; $\text{M}^+ - \text{Me}$); 295 (17%; $\text{M}^+ - \text{Ph}$); 280 (90%; 295 - Me); 249 (42%; 280 - OMe) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 5.1, 5.2, 5.3

Versuch 4.7: tert-Butyl(1.3.2-dioxaborolan-2-yl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinomethylboryl)amin, 4.7

Zu 0.24 g 2-Methyl-1.3.2-dioxaborolan (2.8 mmol) wurden langsam unter Wasserbadkühlung 4.30 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.8 mmol) getropft, wobei eine schwach exotherme Reaktion zu erkennen war. Nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur war ^{11}B -NMR-spektroskopisch die Umsetzung vollständig. Durch Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 0.78 g 4.7 (91%) als farbloses Öl erhalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (308.08)

Ber. C 62.38% H 11.12%

Gef. C 63.15% H 11.42%

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 28.2(200)

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.59, 3H, BCH_3 ; 3.77, t, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.1$ Hz und 3.78, t, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.1$ Hz, 4H

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 12.0, br., BCH_3 ; 68.1, 63.3, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$

MS(70 eV; RT; ^{11}B): m/e = 308 (4%; M^+); 293 (59%; $\text{M}^+ - \text{Me}$); 280 (34%; $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$); 207 (100%; 1 - Me) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 5.1, 5.2, 5.3

Versuch 4.8: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit 2-tert-Butyl-1.3.2-dioxaborolan

Zu 0.88 g 2-tert-Butyl-1.3.2-dioxaborolan (6.9 mmol) wurden bei Raumtemperatur unter Wasserbadkühlung und Rühren 10.74 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (6.9 mmol) in 10 ml Hexan getropft. Nach 4 Wochen Rühren war ^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nur die Dimerisierung zu 2 eingetreten.

Versuch 4.9: (1.3.2-Benzodioxaborolan-2-yl)tert-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinomethylboryl)amin, 4.9

Zu einer Lösung von 0.29 g 2-Methyl-1.3.2-benzodioxaborolan (2.2 mmol) in ca. 10 ml Hexan wurden bei Raumtemperatur langsam 3.10 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.2 mmol), mit 10 ml Hexan verdünnt, getropft. Nach 48 h Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Lösungsmittel im ÖV abgezogen, wobei 0.68 g 4.9 (87%) als milchig trübes, viskoses Öl erhalten wurden.

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.27, 3H, BMe; 6.77 - 7.09, 4H, m, Aromaten

Spektroskopische Daten: Tab. 5.1, 5.2, 5.3

Versuch 4.10: tert-Butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinomethylboryl)-
(1.3.2-dithiaborolan-2-yl)amin, 4.10

Zu 0.10 g 2-Methyl-1.3.2-dithiaborolan (0.8 mmol) wurden unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung langsam 1.32 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (0.8 mmol), die mit ca. 15 ml Hexan verdünnt wurde, unter leichter Wärmetönung getropft. Nach beendeter Zugabe des Iminoborans wurde das Kühlbad entfernt und 24 h bei Zimmertemperatur gerührt. Dabei klarte die zunächst milchig trübe Lösung auf. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene farblose feinkristalline Pulver wurde aus Hexan umgelöst und zur Kristallisation mit Trockeneis gekühlt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurden abgefrittet und im ÖV getrocknet, wobei 0.04 g 4.10 (14%) anfielen. Diese lösen sich in Hexan und Benzol schlecht und zersetzen sich bei 73°C.

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 11.2, br., BC; 36.2, SCH₂

MS(70 eV; RT; ¹¹B; ³²S): m/e = 340 (90%; M⁺); 325 (100%; M⁺ - Me);
280 (41%; 325 - 3Me); 269 (18%; M⁺ - C₄H₈
- Me) u.a.

Spektroskopische Daten: Tab. 5.1, 5.2, 5.3

Versuch 4.11: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Bis(dimethylamino)-methylboran

Zu 0.25 g Bis(dimethylamino)methylboran (2.2 mmol) wurden langsam 3.70 ml einer 0.593 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.2 mmol), verdünnt mit 10 ml Hexan, getropft. Nach 28 d Rühren bei Zimmertemperatur waren im ^{11}B -NMR-Spektrum folgende Signale sichtbar: $\delta^{11}\text{B}$: 4.3, 1; 28.0(95), ?; 34.3(57), $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$; 39.7(108, ? im Verhältnis 5:2:8:1. Nach 5 Monaten Rühren bei Raumtemperatur lagen ^{11}B -NMR-Signale vor bei $\delta^{11}\text{B}$ 36.5(250) 2, 33.7(120) $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ und 27.2(150) ? im Verhältnis 3:5:2.

Versuch 4.12: tert-Butyl(N,N'-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin-2-yl)-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidinophenylboryl)amin, 4.11

Bei Raumtemperatur wurden zu 0.31 g 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1.3.2-diazadiborolidin (1.8 mmol) langsam 2.78 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (1.8 mmol), verdünnt mit 5 ml Hexan, getropft. Nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur war ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein Iminoboran mehr vorhanden. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, wobei 0.70 g 4.11 (98%) als farbloses, schwerbewegliches Öl anfielen.

$C_{23}H_{42}B_2N_4$ (396.24%)

Ber. C 69.72% H 10.68% N 14.14%

Gef. C 69.98% H 9.52% N 15.82%

$\delta^{13}C(C_6D_6)$: 34.2, NCH_3 ; 51.9, NCH_2

$\delta^1H(C_6D_6)$: 2.57, 6H, NCH_3 ; 3.12, 4H, NCH_2 ; 7.17 - 7.42, m, 5H; Ph

Spektroskopische Daten: Tab. 5.1, 5.2, 5.3

Versuche zu Kapitel 5

Versuch 5.1: 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, 5.1

Bei Raumtemperatur wurden 0.39 ml einer 7.0 M Lösung von Dimethylthioether-Boran in Hexan (2.8 mmol) in 1 h mit 2.90 ml einer 0.960 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.8 mmol) versetzt, wobei sich der Kolben schwach erwärmte. Nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur wurden flüchtige Anteile im Vakuum verjagt, wobei 0.67 g 5.1¹⁾ (99%) als farbloses, leichtbewegliches Öl erhalten wurden.

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 3.91, br., 2H, BH_2 ; 4.77, br., 1H, BH

Spektroskopische Daten: Tab. 5.4, 5.5, 5.6

Versuch 5.2: tert-Butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)(diisopropylaminoboryl)amin, 5.2

Unter Eisbadkühlung wurden 3.0 ml einer 1.0 M Lösung von BH_3 in THF (3.0 mmol) mit 0.42 ml frisch destilliertem Diisopropylamin (3.0 mmol) in 20 ml Hexan versetzt. Nach langsamen Auftauen auf Raumtemperatur wurden flüchtige Anteile im Vakuum abgezogen (Auswaage: 0.44 g Diisopropylamin-Boran (quant.); $\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: -20.5, q, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 96 \text{ Hz}$). Bei -78°C wurden 3.10 ml einer 0.960 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.0 mmol) zugetropft. Erst nach Kochen unter Rückfluß über Nacht konnte ^{11}B -NMR-spektroskopisch

eine Umsetzung unter Bildung von 5.2¹⁵¹⁾ beobachtet werden.

$\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}): 33.2, m^{151)}$

Versuch 5.3: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Triethylamin-Boran

Bei -78°C wurden zu 1.80 ml einer 1.6 M Lösung von BH_3 in THF (2.9 mmol), verdünnt mit 10 ml Hexan, 0.40 ml frisch destilliertes Triethylamin (2.9 mmol), gelöst in 10 ml Hexan, getropft. Nach langsamem Auftauen auf Eisbadtemperatur wurden flüchtige Anteile im Vakuum verjagt (Auswaage: 0.38 g Triethylamin-Boran (quant.); $\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan}): -12.0, q, {}^1\text{J}({}^{11}\text{B}^1\text{H}) = 96 \text{ Hz}$). Das zähflüssige Öl wurde in 5 ml Hexan aufgenommen und bei -78°C mit 3.0 ml einer 0.960 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.9 mmol) versetzt. Nach Auftauen auf Zimmertemperatur wurde einen Tag auf 50°C Ölbadtemperatur erhitzt. Im ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wurden danach zwei Signale im Verhältnis 2:1 bei 34.6(245), 2, und $-12.1, q, {}^1\text{J}({}^{11}\text{B}^1\text{H}) = 108 \text{ Hz}$ beobachtet.

Beim Erhitzen auf 130°C Ölbadtemperatur schmolz das Gemenge aus 2 und Triethylamin-Boran. Ein nach 48 h aufgenommenes ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte 4 Signale bei $\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6) 28.0 (?)$, 31.3 (HBNCMe_3)₃, 34.8 (2) und (tmpBH_2)¹⁾.

Versuch 5.4: tert-Butyl(diiodoboryl) (2,2,6,6-tetramethylpiperi-
dinoiodoboryl)amin, 5.4

Zu 1.45 g Triiodboran (3.7 mmol) wurden bei -78°C unter Rühren 8.0 ml einer 0.463 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.7 mmol) zugetropft. Nach einigen Minuten Rühren in der Kälte fiel ein farb-
loser Niederschlag aus. Der sehr lichtempfindliche Niederschlag
wurde nach Auftauen auf Raumtemperatur abgefrittet und im ÖV ge-
trocknet.

$$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6): 19.1(180)^{198)}$$

Versuch 5.5: 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-1,3,3-tribrom-2-aza-
4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, 5.5

Zu 0.47 g Tribromboran (1.9 mmol) in 10 ml Hexan wurden bei -78°C
vorsichtig 0.14 ml frisch destilliertes Dimethylsulfid (1.9 mmol)
in 10 ml Hexan getropft. Dabei fiel sofort der farblose Nieder-
schlag des Lewis-Säure-Base-Adduktes aus. Nach 1 h Rühren in der
Kälte und bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum ab-
gezogen, wobei 0.55 g $\text{Br}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ (1.8 mmol; 93%)¹⁰⁸⁾ als farbloses
Pulver anfielen. Nach Trocknung des Addukts im Vakuum wurde es in
10 ml Hexan suspendiert und mit 2.75 ml einer 0.640 M Lösung des
Iminoborans 1 in Hexan (1.8 mmol), verdünnt mit 10 ml Hexan, versetzt.
Das Addukt löste sich dabei langsam auf. Nach ca. 20 min. trübte sich
die klare Lösung. Ein nach 48 h Rühren bei Zimmertemperatur aufge-

zeichnetes ^{11}B -NMR-Spektrum der klaren Reaktionslösung zeigte vollständige Umsetzung an. Durch Abkondensieren flüchtiger Anteile im Vakuum wurden 0.82 g 5.5¹⁾ (98%) als farbloses Pulver erhalten.

Spektroskopische Daten: Tab. 5.4, 5.5, 5.6

Versuch 5.6: 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-1,3,3-tribrom-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, 5.6 aus $^{10}\text{BBr}_3 \cdot \text{SMe}_2$ nter scrambling

Zu 0.49 g $^{10}\text{BBr}_3$ (2.0 mmol) wurden bei -78°C 0.70 ml frisch destilliertes Dimethylsulfid (9.9 mmol) unter Rühren vorsichtig getropft, wobei das farblose Lewis-Säure-Base-Addukt ausfiel. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und 30 min. Rühren wurde das überschüssige Dimethylsulfid im Vakuum verjagt. Zu dem farblosen Pulver von $\text{Br}_3^{10}\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ wurden bei Raumtemperatur 3.08 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.0 mmol), verdünnt mit 10 ml Hexan, getropft. Dabei bildete sich im Laufe einer Stunde eine klare Lösung. Nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur war ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein Iminoboran mehr nachweisbar. Durch Verjagen flüchtiger Anteile unter vermindertem Druck und Trocknen des farblosen Pulvers im ÖV lagen 0.99 g 5.6 (196%) vor.

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 25.8(133) und -0.6(82) im Integralverh. von 1:1

$\delta^{10}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 26.4(93) und -0.3(39) im Integralverh. von 1:1

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 1.61, 1.81, 2x6H, H6,7; 1.58, 9H, CMe_3 ;

0.88 - 1.48, m, 6H, H2,3,4

Spektroskopische Daten: Tab. 5.4, 5.5, 5.6 (als 5.5 aufgeführt)

Versuch 5.7: tert-Butyl(dimethoxyboryl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinomethoxyboryl)amin, 5.7

Zu 10.0 ml einer 0.248 M Lösung des Iminoborans 1 in Pentan (2.5 mmol) wurden bei -78°C 0.30 ml (0.25 g; 2.5 mmol) Borsäure-trimethylester in 10 ml Pentan getropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel nach 24 h Rühren im ÖV verjagt. Dabei fielen 0.40 g 5.7 (50%) als viskoses, schwach gelbliches Öl an.

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 3.45, 3H, OCH_3 ; 3.52, 6H, OCH_3

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 51.5, $\text{B}(\text{OCH}_3)_2$; 51.6, $\text{N}_2\text{B}(\text{OCH}_3)$

MS(70 eV; RT; ^{11}B): m/e = 326 (5%; M^+) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 5.1, 5.2, 5.3

Versuch 5.8: tert-Butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinophenoxyboryl)(diphenoxyboryl)amin, 5.8

Bei Raumtemperatur wurden zu 0.31 g Triphenoxyboran (1.1 mmol), suspendiert in 5 ml Hexan, langsam 1.80 ml einer 0.593 M Lösung des

Iminoborans 1 in Hexan (1.1 mmol) getropft, wobei eine klare Lösung entstand. Nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur war die Umsetzung beendet (^{11}B -NMR-Signal von 1 war verschwunden). Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 0.50 g 5.8 (92%) zurück. Das farblose Pulver zersetzte sich bei 108°C.

$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_3$ (512.31)

Ber. C 72.62% H 8.26% N 5.47% *

Gef. C 70.69% H 8.32% N 3.95%

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 7.13 - 7.57, m, 15H, OPh

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 120.4, 122.3, 129.7, NB(OPh)₂;

120.6, 121.5, 129.2, N₂B(OPh)

IR(Nujol/Hostaflon): 2750 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

1290 cm^{-1} BO-Valenzschwingung

1450, 1490 cm^{-1} BN-Valenzschwingungen

MS(70 eV; 110°C; ^{11}B): m/e = 456 (1%; $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$); 348 (1%; 456 - OPh - Me); 290 (80%; B(OPh)_3^+) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 5.1, 5.2, 5.3

Versuch 5.9: (1.3.2-Benzodioxoborolan-2-yl)tert-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinomethoxyboryl)amin, 5.9

Zu 4.0 ml einer 0.96 M Lösung von 2-Methoxy-1.3.2-benzodioxaborolan (3.8 mmol) wurden unter Wasserbadkühlung langsam 6.0 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.8 mmol), die mit ca. 10 ml Benzol verdünnt war, getropft, wobei unter leichter Erwärmung

der Reaktionslösung ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur wurden flüchtige Anteile im Vakuum abgezogen und das farblose feinkristalline Pulver im ÖV getrocknet, wobei 1.37 g 5.9 (96%) anfielen, das sich bei 97°C zersetzte.

$C_{20}H_{34}B_2N_2O_3$ (372.13)

Ber. C 64.55% H 9.21% N 7.53%

Gef. C 62.49% H 9.79% N 20.39%

$\delta^1H(C_6D_6)$: 3.50, 3H, OMe

MS (70 eV; RT; ^{11}B): $m/e = 372$ (8%; M^+); 341 (100%; $M^+ - OMe$); 285 (84%; 341 - C_4H_8); 176 (59%; $M^+ - tmp - C_4H_8$);
u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 5.1, 5.2, 5.3

Versuch 5.10: (1.3.2-Benzodioxaborolan-2-yl)tert-butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinobutoxyboryl)amin, 5.10

0.37 g 2-Butoxy-1.3.2-benzodioxaborolan (1.9 mmol) wurden unter Wasserbadkühlung langsam mit 3.0 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (1.9 mmol) versetzt, wobei aus der klaren Lösung ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde auf -78°C gekühlt und das Unlösliche in der Kälte abgefrittet und im ÖV getrocknet (0.15 g 5.10 (19%)). Durch Einengen des Filtrates wurden weitere 0.22 g 5.10 (d. h. Gesamtausbeute: 0.37 g (47%)) erhalten. 5.10 löst sich sehr gut in unpolaren Lösungsmitteln.

Zersetzungspunkt: 75 - 76°C

$C_{23}H_{40}B_2N_2O_3$ (414.21)

Ber. C 66.69% H 9.73% N 6.76%

Gef. C 66.48% H 9.97% N 6.53%

$\delta^{11}B(C_6D_6)$: 14.3 (173)

$\delta^1H(C_6D_6)$: 0.80 - 1.22, m, 7H, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$; 3.91, t, 2H, OCH_2CH_2Et ;
6.78 - 7.20, m, 4H, Aromaten

Spektroskopische Daten: Tab. 5.1, 5.2, 5.3

Versuch 5.11: tert-Butyl(1.3.2-dithiaborolan-2-yl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinomethylthioboryl)amin, 5.11

Zu 0.72 g Methylthio-1.3.2-dithiaborolan (4.8 mmol) wurden bei -78°C 17.13 ml einer 0.283 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (4.8 mmol) getropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde 24 h weitergerührt. Durch Abkondensieren eines Teils des Lösungsmittels und Kühlen auf -20°C fielen farblose Kristalle an, die abgefrittet und im ÖV getrocknet wurden. 5.11 besitzt einen abartigen Geruch. Ausbeute: 1.07 g 5.11 (60%)

$\delta^{11}B(C_6D_6)$: 46.9 (160), $NB(SCH_2)_2$

$\delta^1H(C_6D_6)$: 2.65, 4H, SCH_2 ; 2.16, 3H, SCH_3

$\delta^{13}C(C_6D_6)$: 15.5, SCH_3 ; 38.6, SCH_2

Spektroskopische Daten: Tab. 5.1, 5.2, 5.3

Versuch 5.12: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Tris(dimethylamino)-boran

Zu 1.70 ml Tris(dimethylamino)boran (9.9 mmol) wurden bei Raumtemperatur 7.90 ml einer 0.362 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.8 mmol) getropft. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur ließ sich ^{11}B -NMR-spektroskopisch keine Umsetzung feststellen ($\delta^{11}\text{B}$: 27.3(60), 6.2(150)). Nach 20h Kochen unter Rückfluß und Verjagen flüchtiger Anteile im Vakuum wurden 0.45 g (72%) eines farblosen Pulvers isoliert, das ^{11}B -NMR-spektroskopisch als 2 identifiziert wurde ($\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3)$: 35.5(230)).

Versuche zu Kapitel 6

Versuch 6.1: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit $\text{ClH}_2\text{B}\cdot\text{SMe}_2$

Zu 1.60 ml einer 1.72 M Emulsion von $\text{ClH}_2\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ in Hexan (2.70 mmol) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren rasch 10.29 ml einer 0.267 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.70 mmol) getropft, wobei sich die Reaktionsmischung leicht erwärmte. Nach mehrstündigem Rühren bei Zimmertemperatur entstand eine klare Lösung. Das nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum (in C_6D_6) des zähflüssigen Rückstandes zeigte Signale bei -5.9, t, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 125 \text{ Hz}$, 25.1(150) (rel. Verhältnis 1:1) für 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-1-chlor-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, 6.1a, bei 3.8, d, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 155 \text{ Hz}$, 30.6, d, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 142 \text{ Hz}$ (rel. Verhältnis 1:1) für 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-3-chlor-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, 6.1b, sowie bei 34.6(580) für 2 (Molverhältnis ca. 2:3:4).

Bei der Wiederholung des Ansatzes (1.20 ml einer 1.72 M Emulsion von $\text{ClH}_2\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ in Hexan (2.1 mmol); 4.50 ml einer 0.462 M Hexan-Lösung des Iminoborans 1 (2.1 mmol)) konnte durch Zutropfens des Iminoborans innerhalb von einer Stunde die Bildung des Diazadiboretidins unterdrückt werden. Nichtsdestotrotz entstanden nach Aussage der NMR-Spektren wieder beide cyclischen Diborylamine im Verhältnis 2:1 zugunsten 6.1a. 6.1a und 6.1b lösen sich sehr gut in chlorierten Kohlenwasserstoffen, mäßig in Hexan.

Spektroskopische Daten: Tab. 5.4, 5.5, 5.6

Versuch 6.2: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit $\text{BrH}_2\text{B}\cdot\text{SMe}_2$

Bei Raumtemperatur wurden in 30 min. 4.87 ml einer 0.462 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.2 mmol) zu 1.50 ml einer 1.5 M Lösung von $\text{BrH}_2\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ in Hexan (2.2 mmol) getropft. Nach 24 h Rühren war ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein 1 und $\text{BrH}_2\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ mehr nachweisbar. Es traten Signale bei 2.4, t, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 75 \text{ Hz}$, 30.8(113) (rel. Verhältnis 1:1) für 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-1-brom-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, 6.2a, bei 1.0, d, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 50 \text{ Hz}$, 32.3, d, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 105 \text{ Hz}$ (rel. Verhältnis 1:1) für 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-3-brom-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, 6.2b, (Molverhältnis 1:1) auf.

Spektroskopische Daten: Tab. 5.4, 5.5

Versuch 6.3: tert-Butyl-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)-amin, 6.3

Zu 0.38 g frisch destilliertem 2,2,6,6-Tetramethylpiperdinoboran (2.5 mmol) wurden bei Raumtemperatur 2.80 ml einer 0.625 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (1.7 mmol), verdünnt mit 10 ml Hexan, getropft. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur war die thermoneutrale Reaktion ^{11}B -NMR-spektroskopisch beendet. Flüchtige Anteile wurden unter vermindertem Druck abgezogen und der Überschuss an 2,2,6,6-

Tetramethylpiperidinoboran bei $<10^{-1}$ Torr und Erwärmen mit einem Wasserbad entfernt. Zurück blieben 0.55 g 6.3 (84%) als farbloses, zähviskoses Öl.

$C_{22}H_{47}B_2N_3$ (375.26)

Ber. C 70.42% H 12.62% N 11.20%

Gef. C 67.44% H 12.38% N 11.22%

IR(flüssig): 2450 cm^{-1} νBH_t

1460 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

Spektroskopische Daten: Tab. 3.2, 3.3

Versuch 6.4: tert-Butyl(dimethylaminoboryl) (2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amin, 6.4

Zu 0.02 g Dimethylaminoboran (0.4 mmol) wurden bei Raumtemperatur 0.60 ml einer 0.593 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (0.4 mmol), mit 15 ml Hexan verdünnt, getropft. Nach 48 h Rühren bei Zimmertemperatur war ^{11}B -NMR-spektroskopisch die Umsetzung beendet. Durch Abkondensieren flüchtiger Anteile im Vakuum fielen 0.10 g 6.4 (90%) als schwerbewegliches Öl an.

Spektroskopische Daten: Tab. 3.2, 3.3

Versuch 6.5: tert-Butyl-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)fluoroboryl)amin, 6.6

Zu 0.52 g Difluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (3.0 mmol) wurden bei ca. 0°C 8.27 ml einer 0.362 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.0 mmol) getropft. Nach 6 h Kochen unter Rückfluß lag kein 1 mehr vor (^{11}B -NMR-Probe). Durch Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum wurden 0.93 g 6.6 (75%) als farbloses Öl isoliert.

$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_3$ (411.24)

Ber. C 64.26% H 11.03% N 10.22%

Gef. C 63.72% H 10.99% N 10.99%

$\delta^{19}\text{F}(\text{CDCl}_3)$: -70.7

IR(flüssig): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

1485 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

MS(70 eV; RT; ^{11}B): m/e = 328 (1%; $\text{M}^+ - 2\text{F} - 3\text{Me}$); 244 (30%; $\text{M}^+ - \text{tmp} - \text{C}_2\text{H}_3$); 229 (90%; $\text{M}^+ - \text{tmp} - \text{C}_3\text{H}_6$); 189 (18%; $\text{tmpBF}_2^{+\cdot}$) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 6.1, 6.2, 6.3

Versuch 6.6: tert-Butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)fluoroboryl)(diisopropylaminofluoroboryl)amin, 6.7

Zu 0.08 g Diisopropylaminobordifluorid (0.75 mmol) in 10 ml

Hexan wurden bei Raumtemperatur 1.25 ml einer 0.593 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (0.74 mmol) getropft. Nach 4 d Rühren wurden die flüchtigen Anteile im Vakuum verjagt und 0.21 g 6.7 (87%) als farbloses, äußerst hydrolyseempfindliches Öl erhalten, daß sich in unpolaren Lösungsmitteln, wie Hexan und Benzol, gut löst.

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 1.18, d, 12H, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 6.6 \text{ Hz}$, br., $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
2.95, 3.93, 2x3H, so geringe Intensität, daß das
Multiplett nur als breiter Berg erkennbar war
 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 51.8, br., $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 21.9, 23.6, br., $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
MS(70 eV; RT; ^{11}B): m/e = 291 (1%; $\text{M}^+ - 2\text{F} - \text{C}_3\text{H}_6$); 276 (18%;
291 - Me) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 6.1, 6.2, 6.3

Versuch 6.7: tert-Butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochloroboryl)-(diisopropylaminochloroboryl)amin, 6.8

Zu 0.49 g Diisopropylaminodichlorboran (2.7 mmol) wurden bei -78°C 4.59 ml einer 0.586 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.7 mmol) getropft, wobei sich die Reaktionslösung langsam trübte. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurden von der klaren Lösung

flüchtige Anteile im Vakuum verjagt, wobei 1.05 g 6.8 (97%) als farbloses Pulver anfielen.

Zersetzungstemperatur: 155°C

$C_{19}H_{41}B_2Cl_2N_3$ (404.09)

Ber. C 56.48% H 10.23% N 10.40%

Gef. C 53.67% H 10.08% N 10.38%

$\delta^1H(CDCl_3)$: 1.10, 6H, $CH(\underline{CH}_3)_2$, d, $^3J(^1H^1H) = 6.6$ Hz;
 1.15, 6H, $CH(\underline{CH}_3)_2$, d, $^3J(^1H^1H) = 6.6$ Hz;
 3.31, 1H, $\underline{CH}(\underline{CH}_3)_2$, sept., $^3J(^1H^1H) = 6.6$ Hz;
 4.08, 1H, $\underline{CH}(\underline{CH}_3)_2$, sept., $^3J(^1H^1H) = 6.6$ Hz

$\delta^{13}C(CDCl_3)$: 20.3, 20.6, 21.8, 22.7, $NCH(\underline{CH}_3)_2$;

44.8, 50.0, $NCH(\underline{CH}_3)_2$

IR(Nujol/Hostaflon): 1460, 1495 cm^{-1} BN-Valenzschwingungen

680 cm^{-1} BCl-Valenzschwingung

MS(70 eV; RT; ^{11}B ; ^{35}Cl): m/e = 403 (19%; M^{+}); 388 (95%; $M^{+} - Me$); 368 (70%; $M^{+} - Cl$); 332 (90%; $M^{+} - Me - C_4H_8$); 221 (90%; $M^{+} - tmp - C_3H_6$)
 u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 6.1, 6.2, 6.3

Versuch 6.8: tert-Butyl(diethylaminochloroboryl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochloroboryl)amin, 6.9

Zu 0.53 g Diethylaminodichlorboran (3.4 mmol) wurden bei -78°C 5.89 ml einer 0.586 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.4 mmol)

getropft. Die anfänglich klare Lösung trübte sich im Laufe des Zutropfens; nach Auftauen auf Raumtemperatur lag eine klare Lösung vor. Nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur blieben nach Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum und Umlösen aus Hexan 1.17 g 6.9 (92%) als farbloses Pulver zurück.

Zersetzungstemperatur: 82 - 84°C

$C_{17}H_{27}B_2Cl_2N_3$ (376.03)

Ber. C 54.30% H 9.92% N 11.17%

Gef. C 52.87% H 9.85% N 11.48%

$\delta^1H(CDCl_3)$: 1.09, 3H, $NCH_2\text{CH}_3$, t, $^3J(^1H^1H) = 7.3$ Hz;

1.10, 3H, $NCH_2\text{CH}_3$, t, $^3J(^1H^1H) = 7.3$ Hz;

3.20, 3.28, 4H, $NCH_2\text{CH}_3$, 2q, $^3J(^1H^1H) = 7.3$ Hz

$\delta^{13}C(CDCl_3)$: 13.1, 13.3, $NCH_2\text{CH}_3$; 41.0, 41.7, $NCH_2\text{CH}_3$

IR(Nujol/Hostalfon): 2800 -1600 cm^{-1} bandenfrei

1440 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

680 cm^{-1} ν_{BCl}

MS(70 eV; RT; ^{11}B ; ^{35}Cl): m/e = 375 (25%; $M^{+\bullet}$); 360 (95%; $M^{+\bullet} - Me$); 340 (20%; $M^{+\bullet} - Cl$); 303 (80%; $M^{+\bullet} - NEt_2$); 235 (60%; $M^{+\bullet} - tmp$); 219 (40%; 235 - Me - H); 170 (35%; $(EtNBCl)_2$) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 6.1, 6.2, 6.3

Versuch 6.9: tert-Butyl(chlor(dimethylamino)boryl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochloroboryl)amin, 6.10a, und 3-tert-Butyl-2,4-dichlor-1,1-dimethyl-2-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidin-1'-yl)-1-aza-3-azonia-4-bora-2-borata-cyclobutan, 6.10b

0.40 g (3.1 mmol) Dimethylaminobordichlorid wurden bei -78°C mit 10.9 ml einer 0.283 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.1 mmol) versetzt. Bei Beginn des Zutropfens fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zwei Signale bei 31.0(120) und 6.7(28) ppm im Verhältnis 34:1. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde abgefrittet und im ÖV getrocknet. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Niederschlages wies in CDCl_3 folgende Signale auf: 30.9 ppm für 6.10a und 28.9 bzw. 6.8 ppm für 6.10b im Verhältnis a:b = 4:1.

Spektroskopische Daten: Tab. 6.1, 6.2, 6.3, 3.8, 3.9

Versuch 6.10: tert-Butyl(ethoxy(chlor)boryl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochloroboryl)amin, 6.11

Bei -78°C wurden zu 2.87 g Dichlor(ethoxy)boran (3.9 mmol) 6.6 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.9 mmol) getropft. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurde von der klaren

Lösung das Lösungsmittel im Vakuum verjagt, wobei 1.30 g 6.11
(96%) als farbloses, hydrolyseempfindliches Öl anfielen.

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 1.06, 3H, t, OCH_2CH_3 , $^3\text{J}({}^1\text{H}^1\text{H}) = 7.2 \text{ Hz}$;

3.90, 2H, q, OCH_2CH_3 , $^3\text{J}({}^1\text{H}^1\text{H}) = 7.2 \text{ Hz}$

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 17.8, OCH_2CH_3 ; 62.8, OCH_2CH_3

Spektroskopische Daten: Tab. 6.1, 6.2, 6.3

Versuche zu Kapitel 7

Versuch 7.1: tert-Butyl(bis(dimethylamino)boryl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amin, 7.1

In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 0.42 g Bis(dimethylamino)boran (4.2 mmol) in 30 ml Hexan unter Rückfluß gekocht, nachdem der Tropftrichter mit 12.73 ml einer 0.330 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (4.2 mmol) in 15 ml Hexan beschickt worden war. Zu der siedenden Lösung des Aminoborans wurde innerhalb einer Stunde das Iminoboran 1 getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde für weitere 3 h unter Rückfluß gekocht. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur und Abziehen flüchtiger Anteile im Vakuum wurden 1.31 g (97% der Theorie) als farbloses Öl erhalten. Durch die Reaktionsbedingungen disproportionierte ein Teil des Bis(dimethylamino)borans zu Tris(dimethylamino)boran und Dimethylaminoboran. NMR-spektroskopisch wurden neben 7.1 (65%) auch 6.4 (25%) und $B(NMe_2)_3$ (10%) nachgewiesen.

$\delta^1H(C_6D_6)$: 2.55, 12H, NMe_2

$\delta^{13}C(C_6D_6)$: 40.3, NMe_2

Spektroskopische Daten: Tab. 3.2, 3.3

Versuch 7.2: tert-Butyl(1,3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin-2-yl)-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidinoboryl)amin, 7.2

Zu 3.75 ml einer 0.53 M Lösung von 1,3-Dimethyl-1.3.2-diazaborolidin in Hexan (2.0 mmol) wurden bei Raumtemperatur langsam 4.33 ml einer 0.462 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.0 mmol) verdünnt mit 10 ml Hexan, getropft. Nach 3 d Rühren bei Zimmertemperatur war die Umsetzung beendet (^{11}B -NMR). Durch Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 0.61 g 7.2 (95%) als farbloses Öl erhalten.

$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_4$ (320.14)

Ber. C 63.78% H 11.96% N 17.50%

Gef. C 65.62% H 11.88% N 16.36%

$\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan})$: 29.2(184)

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 49.3, 49.2, NCH_2 ; 43.3, 41.9, NCH_3

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 2.70, 4H, NCH_2 ; 2.61, br., 6H, NCH_3

IR(flüssig): 2445 cm^{-1} νBH_t

1500 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

1440 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

MS(70 eV; RT; ^{11}B): m/e = 320 (1%; M^+); 305 (2%; $\text{M}^+ - \text{Me}$); 277 (4%; $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{Me}$); 236 (40%; $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_2\text{H}_4$); 180 (22%; $\text{M}^+ - \text{tmp}$); 166 (12%; 180 - Me); 126 (100%; tmp - Me) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 3.2, 3.3

Versuch 7.3: tert-Butyl(1,3,5-trimethyl-borazin-2-yl) (2',2',6',6'-tetramethylpiperidinoboryl)amin, 7.3

Zu 0.32 g 1,3,5-Trimethylborazin (2.6 mmol) wurden bei Eisbadtemperatur in 5 min. 4.05 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.6 mmol) getropft, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmte. Nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur war ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein Iminoboran mehr nachzuweisen. Nach Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum blieben 0.76 g 7.3 (85%) als sehr viskoses Öl zurück. Durch Zugabe von 2 ml Hexan und Kühlen wurden farblose Kristalle von 7.3 vom Schmelzpunkt 65 - 67°C erhalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{B}_4\text{N}_5$ (344.77)

Ber. C 55.74% H 11.40% N 20.32% *

Gef. C 53.95% H 11.33% N 32.57%

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 32.3, 35.0, beide sehr breit

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 3.08, 6H, NMe; 2.98, 3H, NMe

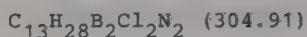
$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 36.7, 2NMe; 37.8, NMe

Spektroskopische Daten: Tab. 3.2, 3.3

Versuch 7.4: 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-1,3-dichlor-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, 7.4

Zu 1.50 ml einer 1.30 M Lösung von Dimethylthioether-Dichlorboran in Hexan (1.9 mmol) wurden bei Raumtemperatur 7.28 ml einer 0.267 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (1.9 mmol) getropft.

Nach 48 h Rühren bei Zimmertemperatur war die Umsetzung beendet (^{11}B -NMR-Spektrum). Durch Abziehen flüchtiger Anteile im Vakuum wurden 0.55 g 7.4 (93%) als farbloses Öl erhalten.



Ber. C 51.21% H 9.26% N 9.19%

Gef. C 51.11% H 9.39% N 9.34%

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 25.1(90) und 3.5, d, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 148 \text{ Hz}$ im Verh. 1:1

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 4.14, br., 1H, BH

IR(flüssig): $2480 \text{ cm}^{-1} \nu\text{BH}_t$

$1480, 1450 \text{ cm}^{-1}$ BN-Valenzschwingung

$660 \text{ cm}^{-1} \nu\text{BCl}$

Spektroskopische Daten: Tab. 5.4, 5.5, 5.6

Versuch 7.5: 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-1,3-dibrom-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan, 7.5

Zu 19 ml einer 0.23M Lösung von Dimethylthioether-Dibromboran in Hexan (4.4 mmol) wurden unter Rühren bei Raumtemperatur langsam 7.33 ml einer 0.595 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (4.4 mmol) getropft. Bei der schwach exothermen Reaktion wurde die Lösung leicht trüb. Nach wenigen Minuten Kochen unter Rückfluß wurden flüchtige Anteile im Vakuum verjagt, wobei 1.69 g 7.5 (97%) als farbloses Öl erhalten wurden.

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 22.6(108) und 0.8, d, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 155 \text{ Hz}$ im Verh. 1:1
Spektroskopische Daten: Tab. 5.4, 5.5

Versuch 7.6: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit (tert-Butylamino)-
chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran

Zu 0.46 g (tert-Butylamino)chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-
boran (1.8 mmol) wurden bei -78°C 4.90 ml einer 0.362 M Lösung des
Iminoborans 1 in Hexan (1.8 mmol) getropft. Auch nach Auftauen auf
Raumtemperatur konnte ^{11}B -NMR-spektroskopisch ($\delta^{11}\text{B}$: 4.5(160);
30.6(120) im Verhältnis 1:1) keine Umsetzung festgestellt werden.

Versuch 7.7: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit Bis(diisopropyl-
amino)chlorboran

Bei Raumtemperatur wurden 0.55 g Bis(diisopropylamino)borchlorid
(2.2 mmol) mit 3.78 ml einer 0.593 M Lösung des Iminoborans 1 in
Hexan (2.2 mmol) versetzt. Nach 10 d Rühren bei Zimmertemperatur
war neben einsetzender Dimerisierung des Iminoborans 1 zu 2 (~15%)
 ^{11}B -NMR-spektroskopisch keine andere Reaktion zu beobachten. Durch
24 h Kochen unter Rückfluß wurde nur eine vollständige Dimerisie-
rung von 1 erreicht. Nach Abkondensieren flüchtiger Anteile bis ca.
5 Torr wurden 0.99 g Rückstand (2 und Bis(diisopropylamino)bor-
chlorid) erhalten, die ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wur-
den.

Versuch 7.8: tert-Butyl(bis(dimethylamino)boryl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochloroboryl)amin, 7.6

Zu 0.56 g (4.2 mmol) Bis(dimethylamino)borchlorid wurden bei -78°C 7.40 ml einer 0.283 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (4.2 mmol) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 2 d gerührt (¹¹B-NMR-Probe). Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurden 1.38 g 7.6 (92%) als farbloses Pulver erhalten.

C₁₇H₃₉B₂ClN₄ (356.65)

Ber. C 57.26% H 11.02% N 15.71%

Gef. C 56.17% H 11.19% N 14.08%

δ¹H(C₆D₆): 2.56, 12H, NMe₂

δ¹³C(C₆D₆): 40.1, NMe₂

IR(Nujol/Hostaflon): 680 cm⁻¹ νBCl

Spektroskopische Daten: Tab. 7.1, 7.2, 7.3

Versuch 7.9: tert-Butyl(1,3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin-2-yl)-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidinochloroboryl)amin, 7.7

Zu 0.61 g 1,3-Dimethyl-2-chlor-1.3.2-diazaborolidin (4.6 mmol) wurden bei Zimmertemperatur langsam 6.72 ml einer 0.593 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (4.0 mmol) getropft. Es bildete sich

ein Niederschlag, der nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur abgefrittet und im ÖV getrocknet wurde: Ausbeute: 0.24 g 7.7 (17%) .

Schmelzpunkt: 141 - 143°C

$C_{17}H_{37}B_2ClN_4$ (354.56)

Ber. C 57.59% H 10.52% N 15.80%

Gef. C 58.11% H 10.86% N 11.75%

$\delta^1H(C_6D_6)$: 2.55, 6H, NCH_3 ; 2.99, 4H, NCH_2

$\delta^{13}C(C_6D_6)$: 35.9, 39.4, NCH_3 ; 50.4, NCH_2

IR(Nujol/Hostaflon): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

1450, 1500 cm^{-1} BN-Valenzschwingungen

685 cm^{-1} ν_{BCl}

MS(70 eV; 40°C; ^{11}B ; ^{35}Cl): m/e = 354 (28%; M^+); 339 (100%; M^+ - Me); 319 (8%; M^+ - Cl); 262 (33%; 319 - C_4H_8 - H); 214 (87%; 339 - (tmp - Me)); 157 (42%; 214 - C_4H_8 - H) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 7.1, 7.2, 7.3

Versuch 7.10: Umsetzung von tmpB=NCMe₃, 1, mit Di(ethoxy)chlorboran

Zu 0.33 g Diethoxychlorboran (2.4 mmol) wurden bei ca. -50°C langsam 4.10 ml einer 0.593 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.4 mmol) getropft. Bei der exothermen Reaktion fiel bei -50°C ein farbloser Niederschlag aus. Nach 2 h Rühren in der Kälte ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur kommen. Durch Verjagen flüchtiger

eines zähflüssigen 1:1-Gemisches von tert-Butyl(diethoxyboryl)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochloroboryl)amin, 7.8a, und tert-Butyl(ethoxychloroboryl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoethoxyboryl)-amin, 7.8b erhalten.

Spektroskopische Daten: Tab. 7.1, 7.2, 7.3

Versuch 7.11: 1.3.2-Benzodioxaborolan-2-yl-tert-butyl-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidinochloroboryl)amin, 7.9

Bei -78°C wurden zu einer Suspension von 0.14 g 2-Chloro-1.3.2-benzodioxaborolan (0.9 mmol) in 10 ml Pentan langsam 1.45 ml einer 0.625 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (0.9 mmol), die mit 10 ml Hexan verdünnt war, getropft. Der dabei ausfallende farblose Niederschlag des Adduktes löste sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur auf. Nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur war die Reaktion ^{11}B -NMR-spektroskopisch abgeschlossen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 0.34 g 7.9 (99%) als feines, farbloses, bei 157 - 158°C schmelzendes Pulver erhalten.

$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{ClN}_2\text{O}_2$ (376.55)

Ber. C 60.61% H 8.38% N 7.44%

Gef. C 62.44% H 9.15% N 6.73%

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 16.1(98)

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 6.76 - 7.09, m, 4H, Aromaten

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 111.0, 121.0, 149.9, Aromaten

IR(Nujol/Hostaflon): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

1475 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

730 cm^{-1} ν_{BCl}

MS (70 eV; RT; ^{11}B ; ^{35}Cl): m/e = 376 (15%; M^+); 361 (100%; $\text{M}^+ - \text{Me}$);
311 (95%; $\text{M}^+ - \text{Cl} - 2\text{Me}$) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 7.1, 7.2, 7.3

Versuch 7.12: tert-Butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochloroboryl)-
(1.3.2-dithiaborolan-2-yl)amin, 7.10

Zu 0.67 g 2-Chloro-1.3.2-dithiaborolan (4.8 mmol) wurden unter Eisbadkühlung 7.56 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (4.8 mmol), die mit ca. 15 ml Hexan verdünnt wurde, getropft, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach beendeter Zugabe des Iminoborans wurde das Eisbad entfernt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Kühlung mit Trockeneis fiel aus der klaren Lösung ein farbloser polykristalliner Niederschlag aus, der abgefrittet und im ÖV getrocknet wurde (0.67 g 7.10 (39%)). 7.10 zersetzt sich bei 92°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{ClN}_2\text{S}_2$ (360.62)

Ber. C 49.96% H 8.66% N 7.77%

Gef. C 49.13% H 8.85% N 7.64%

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 48.0 (193)

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 2.62, 4H, SCH_2

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 36.1, SCH_2

IR(Nujol/Hostaflon): 1460 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

885 cm^{-1} νBCl

MS(70 eV; RT; ^{11}B ; ^{32}S ; ^{35}Cl): m/e = 360 (8%; M^+); 345 (100%; $\text{M}^+ - \text{Me}$); 296 (95%; $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{C}_2\text{H}_4$); 220 (16%; $\text{M}^+ - \text{tmp}$) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 7.1, 7.2, 7.3

Versuch 7.13: tert-Butyl(bis(dimethylamino)boryl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinobromoboryl)amin, 7.11

Zu 0.60 g Bis(dimethylamino)borbromid (3.4 mmol) wurden bei -78°C 9.25 ml einer 0.362 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.4 mmol) getropft. Nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur wurde die klare Reaktionslösung eingeeengt, wobei nach Abfritten und Trocknen des dabei ausgefallenen Niederschlages im ÖV 1.24 g 7.11 (93%) als schwachgelbes Pulver anfielen.

$\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{B}_2\text{BrN}_4$ (401.05)

Ber. C 50.91% H 9.80% N 13.96%

Gef. C 50.01% H 9.80% N 13.30%

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 2.55, 12H, NMe_2

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 40.2, NMe_2

IR(Nujol/Hostaflon): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

1510 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

645 cm^{-1} νBBr

MS(70 eV; RT; ^{11}B ; ^{79}Br): m/e = 400 (3%; M^+); 321 (100%; $\text{M}^+ - \text{Br}$); 265 (18%; $321 - \text{C}_4\text{H}_8$); 220 (71%; $265 - \text{H} - \text{H} - \text{NMe}_2$) u. a.

Spektroskopische Daten: Tab. 7.1, 7.2, 7.3

Versuch 7.14: tert-Butyl(1.3.2-dioxaborolan-2-yl)(2',2',6',6'-tetramethylpiperidino(dimethylamino)boryl)amin, 7.12

Zu einer siedenden Lösung von 0.27 g 2-Dimethylamino-1.3.2-dioxaborolan (2.3 mmol) in ca. 80 ml Hexan wurden langsam 3.70 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (2.3 mmol), verdünnt mit 20 ml Hexan, getropft, und 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der leicht trüben, farblosen Lösung wurden flüchtige Anteile im Vakuum abgezogen und der milchig trübe, viskose Rückstand im ÖV "getrocknet", wobei 0.75 g 7.12 (95%) anfielen. Das wachsartige Produkt ist in Hexan schlecht löslich, in Toluol dagegen gut.

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 31.0 (194)

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 2.53, 6H, NMe_2 ; 3.59, 4H, CH_2O

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 40.7, NMe_2 ; 64.0, CH_2O

IR(C_6D_6): 2800 - 1600 cm^{-1} bandenfrei

1495 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

Spektroskopische Daten: Tab. 7.1, 7.2, 7.3

Versuch 7.15: tert-Butyl(1.3.2-dithiaborolan-2-yl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino(dimethylamino)boryl)amin, 7.13

0.89 g 2-Dimethylamino-1.3.2-dithiaborolan (6.0 mmol) wurden bei Raumtemperatur mit 9.45 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1

in Hexan (6.0 mmol) in 15 ml Hexan versetzt, wobei eine leichte Erwärmung der Reaktionslösung zu beobachten war. Nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Lösungsmittel im ÖV verjagt, wobei 2.12 g 7.13 (95%) als farbloses Öl, mit ekelerregendem Geruch anfielen.

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 2.73, 4H, SCH_2 ; 2.47, 6H, NMe_2

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 36.2, SCH_2 ; 42.2, NMe_2

Spektroskopische Daten: Tab. 7.1, 7.2, 7.3

Versuche zu Kapitel 8

Versuch 8.1: tert-Butyl(trimethylsilyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidinocyanoboryl)amin, 8.1

Zu 10.0 ml einer 0.248 M Lösung des Iminoborans 1 in Pentan (2.5 mmol) wurden unter Wasserbadkühlung 0.3 ml Trimethylsilylcyanid (0.2 g; 2.5 mmol) in 10 ml Pentan langsam getropft. Da nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur sowie 24 h Kochen unter Rückfluß neben dem ^{11}B -NMR-Signal für 1 (4.4 ppm) nur ein kleines Signal bei 21.2 ppm auftrat, wurden 2.4 ml Trimethylsilylcyanid (1.9 g; 19.2 mmol) in Substanz bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wurde 3 h unter Rückfluß gekocht. Das nach Abkühlen aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte zwei Signale bei 25.5 (70%) und 21.0 ppm (30%). Nun wurde bei 30 Torr das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylsilylcyanid im ÖV abgezogen und der braune Rückstand mit C_6D_6 versetzt (^{29}Si -NMR). Bei der anschließenden Destillation im ÖV über eine 10 cm-Vigreux-Kolonnen ging bei 60 - 80°C / 10^{-3} Torr eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit von 8.1 über.

$$\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3): 25.2(140)$$

$$\delta^{29}\text{Si}(\text{C}_6\text{D}_6): -2.24$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3): 5.4, \text{SiMe}_3; 14.8, \text{C3}; 33.0, \text{CMe}_3; 32.3, 33.5, \text{C6,7}; 37.3, \text{C2,4}; 54.9, \text{CMe}_3; 56.9, \text{C1,5}$$

$$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6): 0.28, 9\text{H}, \text{SiMe}_3; 1.37, \text{br.}, 6\text{H}, \text{H2,3,4}; 1.42, 9\text{H}, \text{CMe}_3; 1.49, 1.51, 2\text{x}6\text{H}, \text{H6,7}$$

$$\text{MS}(70 \text{ eV}; \text{RT}; ^{11}\text{B}): m/e = 321 (7\%; \text{M}^{+\cdot}) \text{ u. a.}$$

Versuch 8.2: Umsetzung von $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$, 1, mit N,N'-Di-tert-butylhydrazin

Zu 0.50 g N,N'-Di-tert-butylhydrazin (3.5 mmol), gelöst in 10 ml Hexan, wurden bei -40°C 9.55 ml einer 0.362 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.5 mmol) getropft. Nach ca. 40 h Kochen unter Rückfluß war ^{11}B -NMR-spektroskopisch nur die Dimerisierung von 1 zu 2 ($\delta^{11}\text{B}$: 35.6(230)) festzustellen.

Versuch 8.3: tert-Butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino(diethylamino)boryl)(trimethylstannyl)amin, 8.2

Nach Lösen von 1.29 g Diethylaminotrimethylstannan (5.5 mmol) in ca. 5 ml Hexan wurden bei -78°C 15.17 ml einer 0.362 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (5.5 mmol) zugetropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und 2 d Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck verjagt, wobei 2.01 g 8.2 (80%) als farbloses Öl anfielen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{BN}_3\text{Sn}$ (458.11)

Ber. C 52.44% H 10.12% N 9.17%*

Gef. C 51.54% H 9.64% N 14.09%

$\delta^{119}\text{Sn}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 18.1

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.26, 9H, SnMe_3 , $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H}) = 53.4 \text{ Hz}$;

0.97, 6H, NCH_2CH_3 , $^1\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 8 \text{ Hz}$, 2 Triplets;

3.83, 2H, NCH_2CH_3 , $^1\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 8 \text{ Hz}$;

3.58, 2H, NCH_2CH_3 , $^1\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 8 \text{ Hz}$

Spektroskopische Daten: Tab.

Versuch 8.4: Umsetzung von 2 mit Trimethylsilylazid

0.8 g des Diazadiboretidins 2 (1.9 mmol) wurden mit ca. 20 ml Benzol versetzt (2 löste sich unvollständig), 0.25 ml Trimethylsilylazid (0.2 g; 1.9 mmol) in Substanz zugegeben und die Mischung 5 h unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel 2 ($\delta^{11}\text{B}$: 35.0 (95%), 27.9 (5%)) aus. Da auch nach 24 h Kochen unter Rückfluß praktisch keine Umsetzung erzielt werden konnte, wurden weitere 1.40 ml Trimethylsilylazid (1.2 g; 10.6 mmol) zugesetzt und anschließend 3 h refluxiert. Danach beobachtete man 4 ^{11}B -NMR-Signale bei 35.5 (2; 70%), 27.9, 21.0 und 1.1 ppm zu ca. 30%.

Versuch 8.5: Umsetzung von 2 mit zwei Äquivalenten Trimethyliod-silan

0.26 g 2 (0.6 mmol) wurden in ca. 15 ml Hexan suspendiert und mit 0.17 ml Trimethyliodsilan (1.2 mmol) versetzt. Nach 10 h Kochen unter Rückfluß wurden alle flüchtigen Anteile im Vakuum verjagt, wobei 0.25 g 2 zurückblieben ($\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3)$: 35.2(178)).

Versuch 8.6: (tert-Butylamino)chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran, 8.7, aus 2 und HCl in Ether

Bei -50°C wurden zu einer Suspension von 1.56 g 2 (3.5 mmol) in ca. 10 ml Ether unter Rühren 1.4 ml (7.0 mmol) einer 4.9 M Lösung von HCl in Ether getropft. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei ca. 50 Torr abgezogen. Die anschließende Destillation lieferte bei 63 - 66°C / 10^{-3} Torr 1.3 g (70%) 8.7.

$\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3)$: 30.5

Spektroskopische Daten: Tab.

Versuch 8.7: Umsetzung von Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran mit Bis(tert-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran

a) Zu einer Lösung von 0.19 g Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (0.9 mmol) in 5 ml Chloroform wurden 0.30 g Bis(tert-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (0.9 mmol) in 5 ml Chloroform getropft. Auch nach 72 h Kochen unter Rückfluß konnte ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein Umsatz festgestellt werden.

$\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3)$: 32.9(60) und 24.5 (120) im Verhältnis 1:1

b) 1.00 g Bis(tert-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran (3.4 mmol) wurden in 15 ml Hexan gelöst und mit 0.2 ml einer

0.178 M Lösung von Galliumtrichlorid in Hexan (0.04 mmol) versetzt. Nach Zugabe von 0.63 g Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (2.8 mmol) wurde 8 Wochen auf ca. 60°C erhitzt. Das nunmehr aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte zwei Signale: 30.9(199) und 24.7(140) im Verhältnis von ca. 11:3, die 8.7 und $\text{tmpB}(\text{N}(\text{H})\text{CMe}_3)_2$ zugeordnet werden können.

Versuch 8.8: (tert-Butylamino)chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran, 8.7, aus Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran und tert-Butylamin

0.18 g Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (1.6 mmol) wurden in 10 ml Hexan gelöst und unter Rühren bei -78°C mit einer Lösung von 0.34 ml tert-Butylamin (3.2 mmol) in 10 ml Hexan in 30 min. versetzt. Den gebildeten Niederschlag entfernte man nach dem Auftauen auf Raumtemperatur. Er war frei von Bor und bestand aus fast reinem tert-Butylammoniumchlorid (0.16 g (91%), ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert): Abkondensieren des Lösungsmittels lieferte 0.39 g 8.7 (94%).

$\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3)$: 30.6

$\delta^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: 1.20, 9H, CMe_3 ; 1.29, 12H, H_{6,7}; 1.57, 4H, H_{2,4};
1.69, 2H, H₃; 4.07, 1H, NH

(Bei der analogen Umsetzung von tmpBCl_2 mit tert-Butylamin im Mol-Verhältnis 1:1 wurde durch rasches Zutropfen des Amins laut ^{11}B -NMR-Spektrum auch Bis(tert-butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran

ridino)boran beobachtet ($\delta^{11}\text{B}(\text{Hexan})$: 33.6(60), 8.12; 30.9(84), 8.7; und 25.3(70) 8.13 im Verhältnis 53:35:12 ($2 \times 12 + 35 \approx 53$)).

Versuch 8.9: Umsetzung von 2 mit HCl-Überschuß

1.12 g 2 (2.5 mmol) wurden unter Rühren in 23 ml Diethylether suspendiert und bei -78°C mit 10.0 ml einer 4.9 M Lösung von HCl in Ether versetzt. Nach 4 h Rühren wurde das Unlösliche abgefrittet und bei 10^{-3} Torr getrocknet: Ausbeute 0.75 g 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiniumchlorid (86%), ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert. Vom klaren Filtrat kondensierte man bei -55°C im Vakuum alles Flüchtige ab. Es enthielt 28.0 mmol HCl (alkalimetrisch). Somit haben sich 21.0 mmol HCl mit 2.5 mmol 2 umgesetzt. Der Rückstand entwickelte bei Raumtemperatur im Vakuum HCl. Dieses wurde abkondensiert. Der in Methylenchlorid gelöst Rückstand zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei 30.5, 23.2, 9.1 und 5.4 ppm im ungefähren Integralverhältnis 2:1:0.2:4. Diese Signale entsprechen den Verbindungen $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{CMe}_3$, $\text{tmpBCl}(\text{OEt})$, $\text{Me}_3\text{CNH}_2 \cdot \text{BCl}_3$ und $(\text{Me}_3\text{CNHBCl}_2)_2$. Bei längerem Stehenlassen der Lösung verschwindet das Signal bei 9.1 ppm. Aus dem Gemisch konnte keine reine Verbindung isoliert werden.

Versuch 8.10: HCl-Addition an (tert-Butylamino)chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran, 8.7, zu (tert-Butylamino)chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)bor(1+)-chlorid, 8.10c

a) Zu einer Suspension von 1.02 g 8.7 (3.9 mmol) in 10 ml Hexan tropfte man unter Rühren bei -78°C langsam 0.8 ml einer 4.9 M Lösung von HCl in Ether (3.9 mmol). Nach 1 h wurde das Unlösliche abgefrittet und bei 10^{-3} Torr getrocknet: Ausbeute 0.92 g (80%) 8.10c vom Schmelzpunkt $197 - 198^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung unter Braunfärbung).

Spektroskopische Daten: Tab.

b) Zu 0.61 g 8.7 (2.4 mmol) wurden bei -78°C 0.52 ml einer 4.54 M Lösung von HCl in Ether (2.4 mmol) in 10 ml Hexan getropft. Nach 5 h Rühren wurde das Lösungsmittel von der Suspension im Vakuum verjagt (Auswaage des Rückstandes: 0.69 g (99%)). Nach Aufschlämmen in 10 ml Hexan wurden bei Raumtemperatur 0.31 g (2.3 mmol) frisch sublimiertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Nach 24 h Rühren wurde vom Unlöslichen das Lösungsmittel abgezogen.

Auswaage: 1.00 g (98%)

$\delta^{27}\text{Al}(\text{CDCl}_3)$: 102.8(217)

IR(Nujol/Hostaflon): 495 cm^{-1} $\nu_{\text{as}} \text{AlCl}_4^-$

Spektroskopische Daten: Tab.

c) Bei -78°C wurden zu 1.67 g 8.12 (7.5 mmol) langsam 0.78 ml (7.5 mmol) frisch destilliertes tert-Butylamin getropft. Nach 2 h

Rühren bei -78°C wurde das Lösungsmittel in der Kälte verjagt
(Auswaage: 2.10g (95%)).

$\delta^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3)$: 28.4(213), 8.10c, und 32.8(53), 8.12 zu ca. 10%

$\delta^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: 9.49, br., 1H, NH; 8.51, br., 1H, NH; 1.90, m, 2H, H3;
1.66, m, 4H, H2,4; 1.53, 1.58, 12H, H6,7; 1.32, 9H, CMe₃;
daneben Signale von 8.12¹⁾

Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde eine NMR-Probe (43 mg; 0.15 mmol) mit 0.02 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid (0.14 mmol) versetzt, wobei ein wenig Feststoff ausfiel.

$\delta^{27}\text{Al}(\text{CDCl}_3)$: 102.9(30)

$\delta^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: 16.2, C3; 25.7, 30.2, C6,7; 35.9, C2,4; 57.8, CMe₃;
63.4, C1,5; daneben Signale von 8.12¹⁾

Versuch 8.11: Umsetzung von 2-tert-Butyl-5,5,9,9-tetramethyl-1,3,3-trifluor-2-aza-4-azonia-1-bora-3-borata-spiro[3.5]nonan mit $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$

Bei -50°C wurden 5.00 ml einer 0.593 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (3.0 mmol) unter Rühren langsam mit 0.38 ml $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ (3.0 mmol) versetzt. Die trübe Lösung klarte nach langsamen Auftauen auf Raumtemperatur auf. Nach 3 h Rühren bei Zimmertemperatur wurden flüchtige Anteile im Vakuum abgezogen, wobei 0.85 g (98%) des Spiro-[3.5]nonans, 5.12, als fast farbloses, hochviskoses Öl anfielen.

Bei Raumtemperatur wurden zu diesem Öl unter kräftigem Rühren 9.0 ml einer 0.33 M Lösung von $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$ in Hexan (3.0 mmol) getropft. Nach 48 h Rühren bei Zimmertemperatur war ^{11}B -NMR-spektroskopisch ($\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 21.3, 3.5 (Tab. 5.4)) keine Umsetzung zu erkennen.

Versuch 8.12: tert-Butyl-trimethylsilyl(diethylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)amin, 8.15

Nachdem 1.04 ml frisch destilliertes Diethylamin (10.0 mmol) auf ca. -40°C abgekühlt waren, tropfte man langsam 6.40 ml einer 1.57 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (10.0 mmol) zu. Durch langsames Auftauen auf Raumtemperatur und 2 h Kochen unter Rückfluß wurde die Metallierung des Amins vervollständigt. Der ausgefallene, schwach gelbe Niederschlag von LiNEt_2 wurde abgefrittet und im ÖV getrocknet.

Zu einer Suspension von 0.08 g Lithiumdiethylamid (1.0 mmol) in 5 ml Hexan wurden bei Raumtemperatur 1.56 ml einer 0.640 M Lösung des Iminoborans 1 in Hexan (1.0 mmol) in 5 ml Hexan getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur konnte ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein 1 mehr nachgewiesen werden ($\delta^{11}\text{B}$: 26.7). Daraufhin wurden 0.13 ml frisch destilliertes Trimethylchlorsilan (1.0 mmol) in 5 ml Hexan zugetropft. Nach 48 h Rühren bei Zimmertemperatur wurde vom ausgefallenen Niederschlag abgefrittet ("LiCl": 0.02 g (47%); Li flammenspektroskopisch nachgewiesen). Vom Filtrat wurden unter vermindertem Druck leichtflüchtige Anteile abgezogen und der schwach gelbe, ölige Rückstand von 8.15 im ÖV "getrocknet".

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 0.24, 9H, SiMe_3 ; 0.99, t, 6H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3 ;
 3.23, q, 4H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3
 $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 1.2, SiMe_3 ; 13.7, br., NCH_2CH_3 ; 40.6, 40.7, NCH_2CH_3
 Spektroskopische Daten: Tab.

Versuch 8.13: Tris(2,6-diisopropylanilido)boran, 8.16

Auf eine Suspension von 20.97 g Lithium-2,6-diisopropylanilid (114.5 mmol) in 30 ml Pentan wurden bei ca. -5°C 4.46 g Bortrichlorid (38.1 mmol) kondensiert. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde vom Unlöslichen (lithiumanilid; LiCl) abgefrittet und vom Filtrat flüchtige Anteile im Vakuum verjagt. Man erhielt 0.51 g (0.9 mmol; 3%) 8.16 als farblosen Feststoff.

Schmelzpunkt: 65 - 68°C

$\delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 24.0 (345)

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 1.14, d, 6H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$; 1.19, d, 12H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$; 2.64, sept., 1H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$; 3.25, br., 3H, NH; 3.72, sept., 2H, $^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$; 6.89 - 7.37, 9H, Aromaten

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 22.6, 24.2, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$; 28.5, 28.0, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$; 123.5, C_p ; 126.2, C_m ; 146.6, C_i ; 137.1, C_o

IR(Nujol/Hostaflon): 3400 cm^{-1} νNH

1460 cm^{-1} BN-Valenzschwingung

MS(70 eV; 65°C ; ^{11}B): m/e = 539 (95%; $\text{M}^{+\bullet}$); 362 (100%; $\text{M}^{+\bullet}$ -

$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3(^i\text{Pr})_2$) u. a.

Versuch 8.14: Bestimmung der Dimerisierungsgeschwindigkeit von 1

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenthalpie der Dimerisierung von 1 wurden 1 M Lösungen von 1 in C_6D_6 eingesetzt und die Intensitätsänderung des ^1H -NMR-Signals bei 1.22 ppm (Methylgruppen des tmp) verfolgt.

$$T = 294.5 \pm 0.5 \text{ K}$$

Spektrum	t [min.]	$I_{H6,7}$ [cm]	$\frac{1}{I(t)} - \frac{1}{I_0}$ [cm ⁻¹]
1	0	3.60	0
2	9910	3.20	0.0347
3	17130	2.45	0.1304
4	25873	1.93	0.2407
5	30155	2.20	0.1768
6	34432	1.80	0.2778
7	40020	1.89	0.2513

Hieraus ergibt sich nach linearer Regression eine Steigung (k) von $7.21 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.94.

$$T = 304.5 \pm 0.5 \text{ K}$$

Spektrum	t [min.]	$I_{H6,7}$ [cm]	$\frac{1}{I(t)} - \frac{1}{I_0}$ [cm ⁻¹]
1	0	1.15	0
2	4290	0.91	0.2293
3	6102	0.90	0.2475
4	11455	0.83	0.3353
5	16205	0.60	0.7971
6	20275	0.63	0.7177
7	26410	0.56	0.9161

Hieraus ergibt sich nach linearer Regression eine Steigung (k) von $3.51 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.96.

$$T = 313.5 \pm 1.0 \text{ K}$$

Spektrum	t [min.]	$I_{\text{H6,7}}$ [cm]	$\frac{1}{I(t)} - \frac{1}{I_0}$ [cm^{-1}]
1	0	0.80	0
2	3080	0.68	0.2045
3	4300	0.63	0.3500
4	6070	0.65	0.2795
5	9980	0.50	0.7500
6	12940	0.46	0.9168

Hieraus ergibt sich nach linearer Regression eine Steigung (k) von $7.20 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.97.

Durch Auftragen der inversen Temperaturen gegen den Logarithmus naturalis der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich die Aktivierungsenthalpie für die Dimerisierung zu $96.2 \pm 0.7 \text{ kJ/mol}$.

Versuche zu Kapitel 9

Versuch 9.1: Dimeres Diethyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)alan,

9.1

Zu 0.52 g Aluminiumtriethyl (4.5 mmol) wurden bei -78°C langsam eine Lösung von 0.77 ml 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (4.5 mmol) in 5 ml Toluol getropft. Beim zweistündigen Rühren in der Kälte wurde keine Gasentwicklung beobachtet, ebensowenig bei Zimmertemperatur. Bei vermindertem Druck (300 Torr / Raumtemperatur) und 6 h Rühren war die Gasentwicklung abgeschlossen.

$\delta^1\text{H}(\text{Toluol})$: 0.25, q, 4H, $^3\text{J}({}^1\text{H}^1\text{H}) = 8.3 \text{ Hz}$, CH_2 der terminalen Ethyl-Gruppe; 1.26, 12H, H6,7; 1.36, t, 6H, $^3\text{J}({}^1\text{H}^1\text{H}) = 8.3 \text{ Hz}$, CH_3 der terminalen Ethyl-Gruppe; 1.54, m, 6H, H2,3,4

$\delta^{27}\text{Al}(\text{Toluol})$: 130.5(1950)

$\delta^{27}\text{Al}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 180.0(2000)

$\delta^{13}\text{C}(\text{Toluol})$: 4.8, br., $\text{Al}\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_3$; 9.8, $\text{AlCH}_2\underline{\text{CH}_3}$; 16.1, C3; 29.4, br., C6,7; 39.4, C2,4; 52.4, C1,5

Durch Verjagen des Lösungsmittels wurden 0.98 g (97%) 9.1 als farbloses, äußerst hydrolyseempfindliches Öl erhalten.

Versuch 9.2: Dimeres (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)alan, 9.2

3.18 g Lithiumaluminiumhydrid (83.8 mmol) wurden in 100 ml Diethylether suspendiert und in 5 h bei Eisbadtemperatur so mit 14.89 g

(83.8 mmol) des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinium-chlorids versetzt, daß die Wasserstoffentwicklung nicht zu heftig wurde. Anschließend wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt, der ausgefallene farblose Niederschlag (LiCl) abgefrittet und das Lösungsmittel im Vakuum verjagt, wobei 13.64 g (96%) des Aminalans 9.2 als farbloser Festkörper erhalten wurden, der sich bei 93°C zersetzt. (Bei Durchführung der Reaktion in Toluol (apolares Lösungsmittel) wurde praktisch keine Umsetzung erzielt.)

$C_9H_{20}AlN$ (169.25)

Ber. C 63.87% H 11.91% N 8.28%

Gef. C 64.72% H 12.45% N 8.42%

$\delta^1H(C_6D_6)$: 4.51, br., 2H, AlH; 1.51, m, 6H, H_{2,3,4}; 1.38, 12H, H_{6,7}

$\delta^{13}C(C_6D_6)$: 18.7, C₃; 34.0, C_{6,7}; 40.5, C_{2,4}; 52.1, C_{1,5}

$\delta^{27}Al(C_6D_6)$: 110.7 (1300)

IR(Nujol/Hostaflon): 1880 cm^{-1} ν_{AlH}

MS(70 eV; RT): m/e = 182 (1%; [tmp(AlH)₂(μ-H)]⁺); 141 (90%; tmpH⁺);
126 (100%; 141 - Me) u. a.

Versuch 9.3: Bis(chloro-μ-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoaluminium),

9.3

2.59 g 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoalan 9.2 (15.3 mmol) wurden mit 30 ml Benzol versetzt und auf -196°C gekühlt. Nachdem 1.12 g Chlorwasserstoff (30.7 mmol) einkondensiert waren, ließ man auf Raumtemperatur auftauen. Dabei trat kräftige Gasentwicklung ein, der Chlorwasserstoff wurde durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühl-

ten Kühlfinger am Entweichen aus der Apparatur gehindert (HCl kondensierte am Kühler). Durch Kühlen des Reaktionskolbens (auf -196°C) und Erwärmen des Kühlers konnte der Chlorwasserstoff ständig in der Apparatur umkondensiert werden (bis er vollständig abreagiert hatte). Der dabei ausgefallene farblose Niederschlag wurde nach 24 h Rühren bei Zimmertemperatur und Einengen der Lösung abgefrittet und im ÖV getrocknet, wobei 1.95 g 9.3 (85%) anfielen. 9.3 löst sich gut in unpolaren Lösungsmitteln und ist äußerst hydrolyseempfindlich.

Zersetzungstemperatur: 173°C unter Braunfärbung

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{AlCl}_2\text{N}$ (238.14)

Ber. C 45.39% H 7.62% N 5.88%

Gef. C 43.11% H 8.33% N 5.44%

$\delta^{27}\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_6)$: 104.4 (140)

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{H}_6)$: 1.21, br., 12H, H6,7; 1.40, 4H, H2,4; 1.45, 2H, H3

MS (70 eV; RT; ^{35}Cl): $m/e = 327$ (2%; $\text{M}_2^+ - \text{AlCl}_3 - \text{Me}$); 202 (30%; tmpAlCl^{+}) u. a.

Versuch 9.4: (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino) (2,4,6-tri-tert-butylanilido)aluminium, 9.4

Bei Raumtemperatur wurden 0.55 g 9.2 (3.2 mmol) mit 0.85 g 2,4,6-Tri-tert-butylanilin (3.2 mmol) in 5 ml Pentan versetzt. Dabei entwich ein farbloses Gas (Wasserstoff). Nach mehrstündigem Rühren fiel ein farbloser Niederschlag aus, der abgefrittet und im ÖV getrocknet wurde. Aus dem Filtrat fiel erneut Unlösliches aus (insgesamt: 1.01 g (74%)).

$\delta^{27}\text{Al}(\text{Pentan}): 147.3(800)$

$\delta^{27}\text{Al}(\text{C}_6\text{D}_6): 126.6(1030)$

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6): 1.06, 9\text{H}, \text{p-CMe}_3; 1.36, 1.42, 2\times 9\text{H}, \text{o-}, \text{o'-CMe}_3; 1.38, 1.40, 2\times 6\text{H}, \text{H6,7}; 1.66, 6\text{H}, \text{H2,3,4}; 3.60, \text{br.}, 1\text{H}, \text{NH}; 7.35, 1\text{H}, \text{Ph}; 7.40, 1\text{H}, \text{Ph}$

MS(70 eV; RT): m/e = 261 (90%; $\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_2(\text{CMe}_3)_3^{+\cdot}$); 247 (100%; 261 - Me); 126 (80%; tmp - Me) u. a.

Der Niederschlag zersetzte sich oberhalb von 119°C unter Sublimation eines farblosen Produkts. Die zurückbleibende farblose Substanz schmolz unter Gelbfärbung bei 146 - 147°C. Letzteres erwies sich als 2,4,6-Tri-tert-butylanilin (Schmelzpunkt: 145 - 147°C)).

Versuch 9.5: Umsetzung von (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)alan, 9.2, mit N,N'-Dimethylethyldiamin

Zu 0.58 g 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoaluminium 9.2 (3.4 mmol) wurden 0.36 ml (0.30g; 3.4 mmol) N,N'-Dimethylethyldiamin in 10 ml Hexan getropft. Bei der exothermen Reaktion wurden 120 ml Gas (5.4 mmol (160%)) aufgefangen. Vom ausgefallenen farblosen Niederschlag wurde im Vakuum das Lösungsmittel verjagt, wobei 0.52 g eines hochviskosen Rückstandes erhalten wurden. Da dessen ^1H -NMR-Spektrum die Signale von tmpH (bei $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6): 1.06, 12\text{H}, \text{H6,7}; 1.24, 4\text{H}, \text{H2,4}$ und $1.31, 2\text{H}, \text{H3}$) zeigte, wurde nach kräftigem Rüh-

ren des Rückstandes in 10 ml Hexan der farblose Niederschlag abgefrittet und im ÖV getrocknet (0.32 g Tetrakis(μ -N,N'-dimethyl-2-aluminium-1.3-diaza-cyclopentan), 9.5 (82%)). Er zersetzt sich bei 221°C. Im Filtrat wurde ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch tmpH identifiziert (0.15 g; 31%). 9.5 ist in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 2.70, 2.80, sehr breit, NCH_2 , NCH_3

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{AlN}_2$ (114.13)

Ber. C 42.10% H 9.72% N 24.55%

Gef. C 41.80% H 9.24% N 25.01%

MS(15 eV; 110°C): 452 (9%; M_4^+) u. a.

Versuch 9.6: Methylbis(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)aluminium, 9.6

a) Umsetzung im Molverhältnis 1:1

Zu 2.03 g 2,4,6-Tri-tert-butylphenol (7.7 mmol) wurden bei Raumtemperatur unter Wasserbadkühlung 3.50 ml einer 2.191 M Lösung von Aluminiumtrimethyl in Hexan (7.7 mmol) in 15 min. getropft.

Das bei der heftigen Reaktion entweichende Gas wurde in einer Gasbürette aufgefangen (220 ml (9.0 mmol); 117% der Theorie). Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur abgefrittet und im ÖV getrocknet: Ausbeute: 1.62 g 9.6 (75%).

Schmelzpunkt: ab 97°C Braunfärbung, Volumenabnahme und Gasentwicklung

$\delta^{27}\text{Al}(\text{C}_6\text{D}_6)$: sehr breit

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 7.47, 4H, Ph; 1.61, 36H, o-CMe₃; 1.39, 18H, p-CMe₃;
-0.32, 3H, AlMe

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 30.4, p-CMe₃; 31.9, 32.0, o-, o'-CMe₃; 34.6, p-CMe₃;
35.4, o-CMe₃; 122.3, 132.1, 138.2, m-, o-, p-Aromaten

MS(70 eV; RT; ^{27}Al): m/e = 564 (1%; M⁺); 261 (100%; $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CMe}_3)_3^+$);
246 (85%; 261 - Me) u. a.

b) Umsetzung im Molverhältnis 1:1.2 und rascher Aufarbeitung

Zu 2.0 ml einer 2.191 M Lösung von Aluminiumtrimethyl in Hexan (4.4 mmol) wurde innerhalb von 2 h eine Lösung von 0.99 g 2,4,6-Tri-tert-butylphenol (3.8 mmol) in 30 ml Hexan getropft. Die entweichende Gasmenge wurde in einer Gasbürette aufgefangen (100 ml (4.0 mmol); 105% der Theorie). Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei 50°C / 350 Torr abdestilliert. Der zurückbleibende farblose Feststoff (1.07 g 9.6 (995)) wurde im ÖV getrocknet. Er ergab dieselben Spektren wie in Versuch 9.6a.

Versuch 9.7: Dimeres Dimethyl(tert-butylamino)alan, 9.7

Bei Raumtemperatur wurden zu 2.0 ml einer 2.191 M Lösung von Aluminiumtrimethyl in Hexan (4.4 mmol) 0.46 ml frisch destilliertes tert-Butylamin (4.4 mmol) in 5 ml Hexan getropft. Nach Aufsetzen eines Trockeneiskühlers wurde 4 h unter Rückfluß gekocht. Von dem nach Abkühlen auf Raumtemperatur ausgefallenen Niederschlag wurde im Vakuum das Lösungsmittel verjagt, wobei 0.62 g 9.7 (97%) als farbloses Pulver erhalten wurden.

Zersetzungspunkt: 130°C unter Gasentwicklung, wobei eine wachsartige Masse entsteht

$\delta^{27}\text{Al}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 153.4(1650)

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 1.72, br., 2H, NH; 0.73, 9H, CMe_3 ; -0.45, 9H, AlMe_3

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 30.1, CMe_3 ; 51.1, CMe_3 ; daneben bedingt durch langsame

Reaktion zu Bis(dimethyl- μ -tert-butylamidoaluminium):

32.5, CMe_3 ; 51.4, CMe_3

MS(70 eV; RT): m/e = 242 (90%; $\text{M}_2^+ - \text{MeH}$); 226 (100%; $\text{M}_2^+ - 2\text{MeH}$);

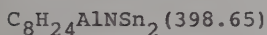
171 (10%; $242 - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Me}$); 170 (30%; $226 - \text{C}_4\text{H}_8$);

155 (5%; $170 - \text{Me}$); 114 (15%; $155 - \text{C}_3\text{H}_6$) u. a.

Versuch 9.8: Bis(dimethyl- μ -bis(trimethylstannyl)amidoaluminium),
9.8

Zu 3.02 g Tris(trimethylstannyl)amin (6.0 mmol) wurden bei Raumtemperatur 2.69 ml einer 2.191 M Lösung von Aluminiumtrimethyl in Hexan (6.0 mmol) in 25 ml Hexan getropft, wobei ein farbloser Nie-

derschlag ausfiel. Beim sechsständigen Kochen unter Rückfluß entstand eine klare Lösung. Nach Abziehen flüchtiger Produkte in eine gekühlte Falle wurde im Kondensat ^1H -NMR-spektroskopisch Tetramethylstannan identifiziert ($\delta^1\text{H}(\text{Hex.})$: 0.07, $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H}) = 52.3 \text{ Hz}$). Der farblose feinpulvrige Rückstand (2.49 g (101%)) von 9.8 schmolz bei 114°C unter Zersetzung zu einer farblosen viskosen Masse.



Ber. C 24.10% H 6.07% N 3.51%

Gef. C 25.49% H 6.30% N 3.02%

$\delta^{119}\text{Sn}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 85.6 (41)

$\delta^{27}\text{Al}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 158.5 (2055)

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: -0.40, s, 6H, AlMe_2 ; 0.38, 18H, $\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$, $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H}) = 53.2 \text{ Hz}$

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: -0.1, br., AlMe_2 ; 2.2, $\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$, $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H}) = 373.5 \text{ Hz}$

IR(Nujol/Hostaflon): $715 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{as}} \text{ SnNSn}$

MS(70 eV; RT; ^{119}Sn): $m/e = 783$ (15%; $\text{M}_2^+ - \text{Me}$); 604 (30%; $\text{M}_2^+ - \text{SnMe}_3 - \text{Me}$); 277 (50%; $\text{M}_2^+ - \text{N}(\text{SnMe}_3)_3$) u. a.

Versuch 9.9: Dimeres Dimethyl(2,6-diisopropylanilido)alan, 9.9

Zu 2.73 ml einer 2.191 M Lösung von Aluminiumtrimethyl in Hexan (6.0 mmol) wurden bei Raumtemperatur 1.14 ml frisch destilliertes 2,6-Diisopropylanilin (6.0 mmol) in 30 ml Hexan getropft, wobei keine Reaktion eintrat. Erst nach mehrständigem Erwärmen auf 40°C Wasserbadtemperatur war die Gasentwicklung abgeschlossen.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 1.49 g (105%) als farbloses Pulver erhalten.

Schmelzpunkt: 134°C, Gasentwicklung, wobei ein farbloser Feststoff sublimiert

$C_{14}H_{24}AlN$ (233.34)

Ber. C 72.07% H 10.37% N 6.00%

Gef. C 70.25% H 10.24% N 5.70%

$\delta^{27}Al(C_6D_6)$: sehr breit

$\delta^1H(C_6D_6)$: -0.32, 6H, $Al\overline{Me}_2$; 1.26, d, 12H, $CH(\underline{CH}_3)_2$; 3.40, sept.,

δ 2H, $CH(\underline{CH}_3)_2$; 4.57, br., 1H, NH; 7.04 - 7.13, 3H, Aromaten

$\delta^{13}C(C_6D_6)$: 24.9, $CH(\underline{CH}_3)_2$; 28.9, $\underline{CH}(\underline{CH}_3)_2$; 123.8, 124.6, 137.8, 139.2, Aromaten

Versuch 9.10: Dimeres Dimethyl(2,4,6-tri-tert-butylanilido)alan,

9.10

Zu 1.90 ml einer 2.191 M Lösung von Aluminiumtrimethyl in Hexan (4.2 mmol) wurden bei Raumtemperatur 1.19 g 2,4,6-Tri-tert-butylanilin (4.5 mmol) in 10 ml Hexan getropft, wobei ein farbloser Niederschlag (Addukt) ausfiel. Erst nach 3 h Kochen unter Rückfluß war die Gasentwicklung (95 ml (4.3 mmol)) beendet und eine klare Lösung entstanden. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum blieben 1.35 g (102%) eines farblosen Pulvers zurück.

Zersetzungstemperatur: 132°C unter Sublimation eines farblosen
Feststoffes

$\delta^{27}\text{Al}(\text{C}_6\text{D}_6)$: sehr breit

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: -0.32, 6H, AlMe_2 ; 1.32, 9H, p-CMe_3 ; 1.41, 18H, o-CMe_3 ;
4.85, br., 1H, NH; 7.42, s, 2H, Aromaten

$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 31.4, o-CMe_3 ; 31.6, p-CMe_3 ; 35.3, p-CMe_3 ; 34.6, o-CMe_3 ;
122.8, 128.5, 137.1, Aromaten

Versuch 9.11: Umsetzung von 2Äquivalenten 2,4,6-Tri-tert-butyl-
anilin mit Aluminiumtrimethyl zu 1,3,3-Trihydro-
2,4,4-trimethyl-6,8-di(tert-butyl)2-alumino-chino-
lin, 9.11

Zu 3.27 g 2,4,6-Tri-tert-butylanilin (12.5 mmol) wurden 2.81 ml
einer 2.191 M Lösung von Aluminiumtrimethyl in Hexan (6.3 mmol) in
20 ml Hexan getropft. Nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers wurde
3 d unter Rückfluß gekocht, wobei 245 ml eines entweichenden Gases
(11.1 mmol; 90%) aufgefangen wurden. Nach Abkühlen auf Raumtempera-
tur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert, wobei 3.24 g
eines farblosen Pulvers erhalten wurden, das ^1H -NMR-spektroskopisch
als 1:1-Gemenge aus 2,4,6-Tritert-butylanilin und 9.11 identifi-
ziert wurde (93%).

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: -0.60, 3H, AlMe ; 0.78, CH_2 der Brücke; 1.35, 1.48,
2x9H, o- , p-CMe_3 ; 1.62, 1.74, 2x3H, CH_3 der Brücke;

4.80, br., 1H, NH; 7.42 - 7.67, 2H, AB-System, Aromaten von 9.11

1.38, 1.40, 9H bzw. 18H, p- bzw. o-CMe₃; 3.60, br., 2H, NH; 7.39, 2H, Aromaten von 2,4,6-Tri-tert-butylanilin

Versuch 9.12: Methylbis(2,6-diisopropylanilido)alan, 9.12

Zu 2.00 ml einer 2.191 M Lösung von Aluminiumtrimethyl in Hexan (4.4 mmol) wurden 1.68 ml frisch destilliertes 2,6-Diisopropylanilin (8.9 mmol) in 10 ml Hexan getropft, wobei unter schwach exothermer Reaktion ein farbloser Niederschlag (Addukt) ausfiel. Beim sechstündigen Kochen unter Rückfluß wurden insgesamt 180 ml Gas (8.2 mmol) entwickelt. Das Abziehen des Lösungsmittels bereitete große Schwierigkeiten, da es sich auch im dynamischen Hochvakuum nicht vollständig entfernen ließ.

Auswaage: 1.80 g 9.12 (104%)

Zersetzungspunkt: >75°C unter Schwarzfärbung

C₂₅H₃₉AlN₂ (394.58)

Ber. C 76.10% H 9.96% N 7.10%

Gef. C 74.75% H 10.18% N 6.28%

$\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{D}_6)$: -0.27, 3H, AlMe; 0.79, d, 6H, CH(CH₃)₂, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 6.6$ Hz; 0.90, d, 6H, CH(CH₃)₂, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 6.6$ Hz; 2.63, sept., 2H, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}^1\text{H}) = 6.6$ Hz; 4.58, br., 1H, NH; 4.86, br., 1H, NH; 6.75 - 7.07, m, 6H, Aromaten

MS (70 eV; RT): $m/e = 394$ (2%; M^+); 217 (5%; $MeAl=NC_6H_3(^iPr)_2^{+\bullet}$);
 202 (9%; $217 - Me$); 177 (100%; $H_2NC_6H_3(^iPr)_2^{+\bullet}$) u. a.

Versuch 9.13: Dimeres Bis(2,4,6-tri-tert-butylanilido)alan, 9.13

Zu 0.91 g Trimethylamin-Alan (10.2 mmol) wurde eine Suspension von 5.34 g 2,4,6-Tri-tert-butylanilin (20.4 mmol) in 17 ml Hexan getropft. Bei der Reaktion ging das Alan langsam in Lösung; nach 24 h Rühren wurde der ausgefallene farblose Niederschlag abgefrittet und im ÖV getrocknet (3.59 g 9.13 (64%)). Dieser zersetzt sich bei $125^\circ C$, wobei ein farbloser Feststoff sublimiert.

$C_{36}H_{61}AlN_2$ (548.88)

Ber. C 78.78% H 11.20% N 5.10%

Gef. C 75.72% H 11.72% N 5.18%

Molmasse: 1098 ± 5 (kryoskopisch in Benzol)

$\delta^{27}Al(C_6D_6)$: sehr breit

$\delta^1H(C_6D_6)$: 1.38, 9H, p-CMe₃; 1.39, 18H, o-CMe₃; 3.63, br., 1H,

NH; 7.40, 2H, Aromaten

MS (70 eV; RT): $m/e = 288$ (5%; $HAL=NC_6H_2(CMe_3)_3^{+\bullet}$); 261 (100%;

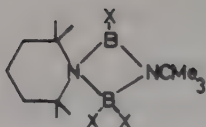
$H_2NC_6H_2(CMe_3)_3^{+\bullet}$) u. a.

Zusammenfassung der Ergebnisse

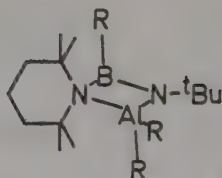
Die durch den Imino-Stickstoff im Aminoiminoboran 1 zum Ausdruck kommende Nukleophilie wird im Rahmen dieser Arbeit durch Umsetzungen mit elektrophilen Verbindungen der Elemente der III. Hauptgruppe des Periodensystems EX_mY_{3-m} untersucht. Wenn das Elektrophil über ein hinreichendes Elektronendefizit verfügt, um vom schwachen Nukleophil 1 angegriffen zu werden, tritt Reaktionsablauf über die Lewis-Säure-Base-Addukte A (vgl. Schema) ein. Trifft dies nicht zu, wie im Falle von z. B. $B(NMe_2)_3$ und $(^iPr_2N)_2BCl$ so wird als Reaktionsweg mit niedrigerer Aktivierungsenergie die Dimerisierung von 1 gemäß (a) zum Diazadiboretidin 2 eingeschlagen. Stärkere Lewis-Säuren reagieren aus der Addukt-Stufe A unter Insertion des $B \equiv N$ -Fragments in die heteropolaren $E(X)Y$ -Bindungen des Elements E ab.

Die nach (c) entstehenden Insertionsprodukte von 1 an EX_3 (B) stabilisieren sich beim Vorliegen von NEX_2 -Einheiten mit hohem Akzeptor-Potential nach (d) unter Cyclisierung zu C. Alle Triorganoelement-Verbindungen mit Ausnahme der Triorganylborane und $B(OR)_3$ sättigen dadurch ihre Lewis-sauren Zentren ab. Beim Element $E = B$ werden die cyclischen Diborylamine bei elektronegativen Substituenten X, wie Br zu 5.5, gefunden. Die schwereren Homologen des Bors, wie Aluminium, liefern samt und sonders nur die cyclischen Produkte, Spiro[3.5]nonane, z. B. 2.6. Somit wird durch die Umsetzungen mit dem Iminoboran 1 eine graduelle Abstufung des Akzeptor-Verhaltens von EX_3 beobachtet.

X = Br



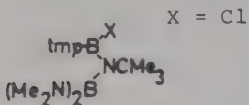
5.5



R = Me

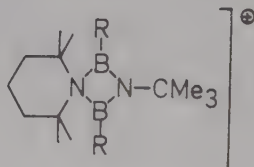
2.6

Durch die unsymmetrische Umgebung von E in den Verbindungen EX_2Y tritt die nach (e) mögliche Verzweigung bei den Umsetzungen von 1 mit $(R_2N)_2BX$ - und cyclischen R_2BX -Verbindungen nicht auf. Es wird immer die Wanderung des elektronegativeren Substituenten am Bor-Atom beobachtet, z. B. zu 7.6. Sterisch wenig belastete, acyclische R_2BX -Verbindungen reagieren bei schwachen BX-Bindungen (X = Br, I) zu dreifach-koordinierten Bor-Kationen z. B. 3.5. Bei stärkeren BX-Bindungen (X = Cl) tritt als Konkurrenz zur Haloborierung zu E die Organoborierung zu D auf.



X = Cl

7.6



$X^\ominus$

X = Br

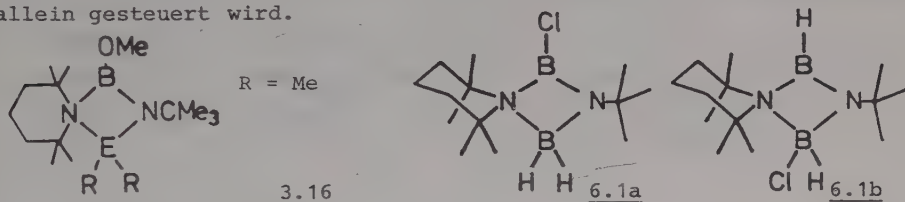
R = Et

3.5

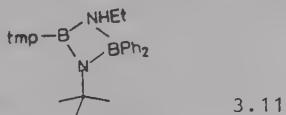
Demgegenüber wandern bei Diorganylelement-Verbindungen der schwereren Homologen des Bors immer die elektronegativeren Substituenten, d. h. es treten immer die durch intramolekulare Cyclisierung von E entstehenden Produkte auf, z. B. 3.16.

Während 1 durch BR_3 einer Organoborierung unterliegt, erfolgt bei den Reaktionen von R_2BH ausschließlich eine Hydroborierung. Obwohl

der Wasserstoff bedeutend elektropositiver als die Halogene ist, werden bei Reaktionen von H_2BX ($X = Cl, Br$) mit 1 Produktgemische der cyclischen Diborylamine D (6.1b) und E (6.1a; vgl. Schema) erhalten, deren Verteilung weder durch die Kinetik noch durch die Thermodynamik allein gesteuert wird.

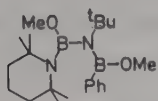


Sind die Boran-Derivate wie die Dialkylamino(diorganyl)borane nur sehr schwache Elektrophile, dann kommt die Dimerisierung von 1 zum Diazadiboretidin 2 als schnellerer Konkurrenzreaktion zum Tragen. Durch sterische Entlastung oder durch Substitution mit aromatischen Resten reagieren auch Diorganylaminoborane mit 1, wobei $[2 + 2]$ -cycloadditionsähnliche Produkte, z. B. 3.11, anfallen. Dabei repräsentieren diese durch den Amino-Rest aufgebeute Brücken-Funktionen zwischen den beiden Bor-Zentren die Zwischenstufe einer Insertionsreaktion des Iminoborans in BX-Bindungen.

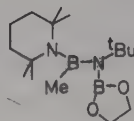


Liegen in den gemischten Boranen EXY_2 zwei stärker elektronegative Substituenten vor, so findet bei acyclischen Edukten immer die Wanderung des elektronegativeren Substituenten nach (f) zu G statt. So

insertiert 1 in die BO-Bindung von PhB(OMe)_2 zu 4.6. Wird der elektroneγαivere Substituent in ein Ringsystem eingespannt, kehrt sich die Wanderungstendenz um. Es wird dann immer die Wanderung des exocyclischen Substituenten, z. B. der Methylgruppe in $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{BMe}$ zu 4.7 beobachtet.



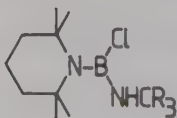
4.6



4.7

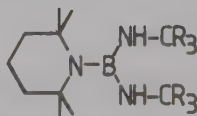
Da bei einigen Umsetzungen das Diazadiboretidin 2 anfiel, wurde dessen Dimerisierungsgeschwindigkeit in Lösung sowie die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß zweiter Ordnung bestimmt.

Die thermodynamische und kinetische Stabilität von 2 drückt sich durch seine Reaktion mit HCl zu 8.7 aus. Alle, bei diesem Abbau anfallenden Zwischenstufen, konnten allerdings nicht nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang wird das Aminolyse-Verhalten von tmpBCl_2 aufgeklärt. TmpBCl_2 reagiert mit tert-Butylamin nur zu den Additions-Eliminierungs-Produkten 8.7 bzw. 8.13, je nach Reaktionsführung. Da durch HCl -Ab-spaltung aus 8.7 denkbare 2 wird bei diesen Umsetzungen nicht beobachtet.



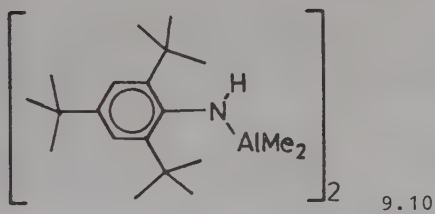
8.7

$\text{R} = \text{Me}$



8.13

Die Reaktion von Aluminiumorganylen mit Aminen gehorcht ebenfalls dem Additions-Eliminierungs-Schema. Die irreversible Wasserstoff- bzw. Alkanabspaltung macht neue Aminoalane mit sperrigen Substituenten zugänglich. Diese Verbindungen unterscheiden sich in ihren Oligomerisierungsgraden allerdings nicht von den bisher bekannten Aminodiorganylanen. Selbst sterisch so anspruchsvolle Substituenten wie der 2,4,6-Tri-tert-butylanilino-Rest können eine Dimerisierung zu 9.10 nicht verhindern.



LITERATURVERZEICHNIS UND FUSSNOTEN

- 1) S.Weber, Dissertation, Universität München, 1984
- 2) a) H.Nöth, S.Weber, Z.Naturforsch. 38b, 1460 (1983)
b) H.Nöth, S.Weber, Angew. Chem. 96, 998 (1984); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23, 994 (1984)
c) H.Nöth, S.Weber, Chem. Ber. 118, 2144 (1985); sowie Ref. 20)21)
- 3) B.Glaser, H.Nöth, Angew. Chem. 97, 424 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 416 (1985)
- 4) M.Armbrrecht, A.Meller, J. Organomet. Chem. 311, 1 (1986)
- 5) a) H.-U.Meier, P.Paetzold, E.Schröder, Chem. Ber. 117, 1954 (1984)
b) P.Paetzold, E.Schröder, G.Schmid, R.Boese, Chem. Ber. 118, 3205 (1985); sowie Ref. 190)
- 6) H.Nöth, S.Weber, Chem. Ber. 118, 2554 (1985)
- 7) a) H.G.Viehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 754 (1967)
b) R.Buijle, A.Halleux, H.G.Viehe, Angew. Chem. 78, 593 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 584 (1966)
- 8) a) H.G.Viehe, R.Fuks, M.Reinstein, Angew. Chem. 76, 571 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 582 (1964)
b) J.Ficini, Tetrahedron 32, 1449 (1976)
- 9) K.Delpy, D.Schmitz, P.Paetzold, Chem. Ber. 116, 2994 (1983); sowie Ref. 189)
- 10) H.Nöth, P.Wolfgardt, Z.Naturforsch. 31b, 697 (1976)

- 11) J.J.Tufariello, L.T.C.Lee, J. Am. Chem. Soc. 88, 4757 (1966)
- 12) J.J.Tufariello, L.T.C.Lee, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967, 505
- 13) W.K.Musker, R.R.Stevens, Tetrahedron Lett. 1967, 995; J.Casanova, H.R.Kiefer, D.Kuwada, A.H.Boulton, Tetrahedron Lett. 12, 703 (1965)
- 14) unter 1,1-Organoborierung: L.Kilian, B.Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. 153, 153 (1978)
- 15) S.Haro, T.Kato, H.Shimuzu, A.Suzuki, Tetrahedron Lett. 26, 1065 (1985)
- 16) P.Paetzold, Chr. von Plotho, Chem. Ber. 115, 2819 (1982); sowie Ref. 190
- 17) H.Nöth, W.Storch, Chem. Ber. 109, 884 (1976); H.Jenne, K. Nienzenzu, Inorg. Chem. 3, 68 (1964)
- 18) H.Prigge, Dissertation, Universität München, 1983
- 19) MNDO- und CNDO-Berechnungen von M.Schwartz¹⁷⁶⁾
- 20) U.Wietelmann, Dissertation, Universität München, 1986
- 21) A.Brandl, Dissertation, Universität München, in Vorbereitung
- 22) H.C.Brown, Boranes in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1972
- 23) H.Nöth und B.Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Boron Compounds, Vol. 14 der Reihe "NMR, Principles and Progress", P.Diehl, E.Flück und R.Kosfeld (Hrsg.), Springer Verlag, Heidelberg, 1978
- 24) H.Nöth, W.Tinhof, B.Wrackmeyer, Chem. Ber. 107, 518 (1974)

- 25) H.Nöth, H.Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 16, 357 (1969)
- 26) K.Barlos, Dissertation, Universität München, 1977
- 27) Et_2NBPh_2 bzw. Et_2NBMe_2 : $\delta^{11}\text{B}$: 42.1 bzw. 45.0²³⁾
- 28) $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_6\text{D}_6)$ von tmpH: 49.5, C1,5; 38.6, C2,4; 32.0, C6,7;
18.7, C3
- 29) J.M.Klerks, D.J.Stufkens, G. van Koten, K.Vrieze, J. Organomet. Chem. 181, 271 (1979)
- 30) R.Giezyński, St. Pasynkiewicz, A.Serwatowska, J. Organomet. Chem. 69, 345 (1974)
- 31) K.Ziegler, K.Schneider, J.Schneider, Lieb. Ann. Chemie 623, 9 (1959)
- 32) T.Hirabayashi, H.Imaeda, K.Itoh, S.Sakai, Y.Ishii, J. Organomet. Chem. 19, 299 (1969)
- 33) J.R.Jennings, J.E.Lloyd, K.Wade, J. Chem. Soc. (London) 1965, 5083
- 34) K.Wade, B.K.Wyatt, J. Chem. Soc. (London) (A) 1967, 1339
- 35) K.Wade, B.K.Wyatt, J. Chem. Soc. (London) (A) 1969, 1121
- 36) E.C.Ashby, J.Laemmle, H.M.Neumann, J. Am. Chem. Soc. 90, 5179 (1968)
- 37) J.R.Jennings, J.E.Lloyd, K.Wade, J. Chem. Soc. (London) 1965, 2663
- 38) J.J.Eisch, Ch.K.Hordis, J. Am. Chem. Soc. 93, 4496 (1971)
- 39) Röntgenstrukturanalyse von Tribenzylaluminium: A.F.M. Magsadur-Rahman, K.F.Siddiqui, J.P.Oliver, Organometallics 1, 881 (1982)

- 40) J.J.Eisch, N.E.Burlinson, M.Boleslawski, J. Organomet. Chem. 111, 137 (1976); J.J.Eisch, N.E.Burlinson, J. Am. Chem. Soc. 98, 753 (1976)
- 41) J.J.Eisch, S.G.Rhee, J. Am. Chem. Soc. 97, 4673 (1975); *ibid.* 96, 7276 (1974)
- 42) R.Benn, A.Rufinska, H.Lehmkuhl, E.Jennsen, C.Krüger, Angew. Chem. 95, 808 (1983)
- 43) O.T.Beachley, G.E.Coates, G.Kohnstam, J. Chem. Soc. (London) 1965, 3248
- 44) Dissoziationswärmen von $\text{Me}_3\text{M}\cdot\text{NMe}_3$ -Addukten in kJ/mol: M = B 31.9, M = Al >> 88, M = Ga 88; G.E.Coates, R.A.Whitcombe, J. Chem. Soc. (London) 1966, 3351
- 45) G.Wilke, H.Müller, Lieb. Ann. Chemie 629, 222 (1960)
- 46) Elektronegativitäten nach Allred-Rochow: B 2.01, Al, 1.47, Ga 1.82, F 4.1, O 3.5, N 3.1; A.L.Allred, J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 215 (1961)
- 47) N.N.Greenwood, A.Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, 1984
- 48) J.W.Akitt, NMR and Chemistry, 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1983
- 49) H.C.Clark, J.E.H.Ward, J. Am. Chem. Soc. 96, 1741 (1974)
- 50) C.T.Mortimer, J. Chem. Educ. 35, 381 (1958)
- 51) H.C.Brown, Organic Synthesis via Boranes, Wiley-Interscience, New York, 1975
- 52) H.C.Brown, C.P.Garg, J. Am. Chem. Soc. 83, 2951 (1961)

- 53) H.C.Brown, Hydroboration, W.A.Benjamin, New York, 1962
- 54) H.C.Brown, Acc. Chem. Res. 2, 65 (1969)
- 55) G.Zweifel, G.M.Clark, N.L.Polston, J. Am. Chem. Soc. 93, 3395 (1971)
- 56) K.N.Houk, N.G.Rondan, Y.D.Wu, J.T.Metz, M.N.Paddon-Row, Tetrahedron 40, 2257 (1984)
- 57) J.Chandrasekharan, H.C.Brown, J. Org. Chem. 50, 5181 (1985)
- 58) H.C.Brown, J.Chandrasekharan, D.J.Nelson, J. Am. Chem. Soc. 106, 3768 (1984)
- 59) H.C.Brown, S.H.Gupta, J. Organomet. Chem. 32, C1 (1971)
- 60) H.C.Brown, G.J.Klender, Inorg. Chem. 1, 204 (1962)
- 61) H.C.Brown, E.F.Knights, J. Am. Chem. Soc. 90, 5280 (1968)
- 62) A.Meller, Organomet. Chem. Rev. 2, 1 (1967); sowie Ref. 221
- 63) J.J.Eisch, L.J.Gonsior, J. Organomet. Chem. 8, 53 (1967)
- 64) R.J.Binnewitz, H.Klingenger, R.Welte, P.Paetzold, Chem. Ber. 116, 1271 (1983)
- 65) Dissoziationsenergien in kJ/mol: BH 380.4, BF 643.7, BCl 443.0, BBr 367.8⁹⁹⁾
- 66) D.R.Armstrong, P.G.Perkins, J. Chem. Soc. (London) (A) 1966, 1026
- 67) M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, Spektroskopische Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984²
- 68) J.R.Blackborrow, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1973, 1989; J.R.Blackborrow, J. Organomet. Chem. 128, 161 (1977)
- 69) M.F.Lappert, B.Prokai, J. Organomet. Chem. 1, 384 (1964)

- 70) Ch.K.Narula, H.Nöth, Inorg. Chem. 24, 2532 (1985)
- 71) B.Glaser, Dissertation, Universität München, 1985
- 72) K.Kalinowski, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 1984
- 73) F.Dirschl, Dissertation, Universität München, 1985
- 74) H.Beall, C.H.Bushweller, Chem. Rev. 73, 465 (1973); Y.F.Beswick, P.Wisian-Nelson, R.H.Nelson, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 2639 (1981)
- 75) Rotationsbarriere der BN-Bindung in Me₂NBPhMe 109.9 kJ/mol; B.Maouche, J.Gayoso, J. Quantum Chem. 23, 891 (1983)
- 76) H.Nöth, M.Schwartz, S.Weber, Chem. Ber. 118, 4716 (1985)
- 77) B.Wrackmeyer, R.Köster in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 13/3c, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 405 ff.
- 78) BN-Banden in B(NHR)₃ in cm⁻¹: R' = CMe₃ 1490, R = ⁱC₃H₇ 1497; D.W.Aubrey, M.F.Lappert, H.Pyrzora, J. Chem. Soc. (London) 1960, 5239
- 79) H.J.Becher, J.Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chemie 268, 133 (1952)
- 80) P.Paetzold, Chr. von Plotho, G.Schmid, R.Boese, Z. Naturforsch. 39b, 1069 (1984)
- 81) G.Schmid, R.Boese, D.Bläser, Z. Naturforsch. 37b, 1230 (1982)
- 82) H.Nöth, Z. Naturforsch. 38b, 692 (1983)
- 83) H.Hess, Acta Cryst. B25, 2342 (1969)
- 84) H.Hess, Acta Cryst. B25, 2334 (1969)
- 85) S.Gelter, R.E.Hughes, J.C.Hoard, Acta Cryst. 4, 380 (1951)
- 86) P.M.Kuznesof, R.L.Kuckowski, Inorg. Chem. 17, 2308 (1978)
- 87) N.M.Yoon, Y.S.Gyoung, J. Org. Chem. 50, 2443 (1985)
- 88) R.Tarao, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 725 (1966)

- 89) G.Mann, H.Olapinski, R.Ott, J.Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 410, 195 (1974)
- 90) J.F.Hinton, R.W.Briggs in R.K.Harris, B.E.Mann, NMR and the Periodic Table, Academic Press, London, 1978
- 91) R.B.Woodward, R.Hoffmann, The Conservation of Orbital Symmetry, Academic Press, New York, 1970
- 92) S.Berner, Diplomarbeit, Universität München, 1985
- 93) H.C.Brown, J.A.Sikorski, S.U.Kalkarni, H.D.Lee, J. Org. Chem. 47, 863 (1982)
- 94) D.J.Pasto, P.Balasubramaniyan, J. Am. Chem. Soc. 89, 295 (1967)
- 95) T.D.Coyle, H.D.Kaes, F.G.A.Stone, J. Am. Chem. Soc. 81, 2989 (1959)
- 96) Beim mehrstündigem Erhitzen der beiden Reaktionspartner in Substanz auf 130°C Ölbadtemperatur wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur ^{11}B -NMR-spektroskopisch u. a. 5.1c, 2 und tmpBH_2 nachgewiesen.
- 97) M.F.Lappert, M.R.Litzow, J.B.Pedley, P.N.K.Riley, T.R.Spalding, A.Tweedale, J. Chem. Soc. (London) (A) 1970, 2320
- 98) St. Böck, Diplomarbeit, Universität München, 1986
- 99) W.L.Jolly, Modern Inorganic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1984
- 100) J.Kroner, D.Nölle, H.Nöth, Z. Naturforsch. 28b, 416 (1973)
- 101) Mittlere Bindungsenergie in B(OR)_3 in kJ/mol: R = Me 493.7, R = Ph 437.0; A.Finch, P.J.Gardner, Progr. Boron Chem. 3, 177 (1970)

- 102) J.T.F.Fenwick, J.W.Wilson, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1324
- 103) a) H.J.Becher, H.T.Baechle, Z. Physik. Chem. 48, 359 (1966)
b) H.J.Becher, Z. Anorg. Allg. Chem. 287, 285 (1956)
- 104) L.Lynds, C.D.Bass, J. Chem. Phys. 40, 1590 (1964)
- 105) L.Lynds, C.D.Bass, Inorg. Chem. 3, 1147 (1964)
- 106) H.C.Brown, N.Ravindran, S.U.Kulkarni, J. Org. Chem. 44,
2417 (1979)
- 107) H.C.Brown, N.Ravindran, Inorg. Chem. 16, 2938 (1977)
- 108) H.C.Brown, J.A.Sikorski, S.U.Kulkarni, H.D.Lee, J. Org. Chem.
47, 863 (1982)
- 109) D.Männig, Ch.K.Narula, H. Nöth, U.Wietelmann, Chem. Ber. 118,
3748 (1985)
- 110) H.Nöth, H.Vahrenkamp, Chem. Ber. 100, 3353 (1967)
- 111) H.Bock, B.G.Ramsey, Angew. Chem. 85, 773 (1973); Angew. Chem.
Int. Ed. Engl. 12, 774 (1973)
- 112) H.Nöth, R.Staudigl, H.-U.Wagner, Inorg. Chem. 21, 706 (1982)
- 113) Basizität und Nukleophilie verlaufen unter den Bedingungen
bei denen diese Experimente angestellt wurden (unpolare Lö-
sungsmittel) parallel.
- 114) H.Bock, W.Fuß, Chem. Ber. 104, 1687 (1971)
- 115) W.Wagner, Zulassungsarbeit, Universität München, 1984
- 116) G.Klebe, K.Hensen, H.Fuess, Chem. Ber. 116, 3125 (1983)
- 117) N.N.Greenwood, J.Walker, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1, 65
(1965)

- 118) R.Staudigl, Dissertation, Universität München, 1981
- 119) F.Dirschl, Dissertation, Universität München, 1984
- 120) G.Davidson, S.Philips, J. Chem. Soc. Dalton 1981, 306
- 121) BN- σ -Bindung in $B(NMe_2)_3$: 358.8 kJ/mol; H.A.Skinner,
N.B.Smith, J. Org. Chem. 4, 4025 (1953)
- 122) A.J.Banister, N.N.Greenwood, B.P.Straughan, J. Chem. Soc.
(London) 1964, 995
- 123) G.Zweifel, J. Organomet. Chem. 9, 215 (1967)
- 124) H.Kaiser, Dissertation, Universität München, 1970
- 125) A.J.Hubert, B.Hargitay, J.Dale, J. Chem. Soc. (London) 1961,
931
- 126) H.Horn, E.S.Gould, J. Am. Chem. Soc. 78, 5772 (1956)
- 127) W.Gerrard, M.F.Lappert, B.A.Mountfield, J. Chem. Soc. (Lon-
don) 1959, 1529
- 128) K.Anton, H.Nöth, H.Pommerening, Chem. Ber. 117, 2495 (1984)
- 129) J.Kroner, D.Proch, W.Fuss, H.Bock, Tetrahedron 28, 1585 (1972)
- 130) H.Bock, W.Fuss, Angew. Chem. 83, 169 (1971); Angew. Chem. Int.
Ed. Engl. 10, 182 (1971)
- 131) H.M.Seip, R.Seip, K.Niedenzu, J. Mol. Struct. 17, 361 (1973)
- 132) K.Barlos, J.Kroner, H.Nöth, B.Wrackmeyer, Chem. Ber. 110,
2774 (1977)
- 133) H.O.Berger, J.Kroner, H.Nöth, Chem. Ber. 109, 2266 (1976)
- 134) S.Konako, Y.Murata, K.Kuchitsu, Y.Morino, Bull. Chem. Soc.
Jpn. 39, 1134 (1966)

- 135) F.B.Clippard, L.S.Bartell, Inorg. Chem. 9, 2439 (1970)
- 136) J.P.Laurent, J.P.Bonnet, G.Commenges, Bull. Soc. Chim. France 1967, 2702
- 137) J.H.Hand, R.H.Schwendeman, J. Chem. Phys. 45, 3349 (1969)
- 138) F.A.Davis, I.J.Tardie, B.E.Maryanoff, R.O.Hutchins, J. Org. Chem. 37, 1583 (1972)
- 139) Für dieses komplexe NMR-Spektrum des Isomerengemisches kann beim besten Willen keine eidesstattliche Erklärung bezüglich einer eindeutigen Zuordnung abgegeben werden.
- 140) A.Brandl, H.Nöth, Chem. Ber. 118, 3759 (1985)
- 141) Z-(Boryl(chloro(amino)boryl)methylamin ist um 17.6 kJ/mol stabiler als sein E-Isomeres¹⁹⁾.
- 142) W.J.Lehmann, H.G.Wein, I.Shapiro, J. Chem. Phys. 30, 1215 (1969)
- 143) H.Vahrenkamp, Dissertation, Universität München, 1967
- 144) J.E. de Moor, G.P. van der Kelen, J. Organomet. Chem. 9, 23 (1967)
- 145) C.J.Jameson, H.S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 40, 1714 (1964)
- 146) H.C.Brown, J.J.Katz, E.Negishi, J. Am. Chem. Soc. 94, 4025 (1972)
- 147) E.Negishi, Synthesis 1972, 555
- 148) H.C.Brown, E.Negishi, J. Am. Chem. Soc. 89, 5285 (1967)
- 149) S.Masamune, J. Am. Chem. Soc. 107, 4549 (1985)
- 150) Das MASFIT-Programm wurde von Herrn Dr. F.Bachmann entwickelt.

- 151) P.Kölle, persönliche Mitteilung, 1984
- 152) F.Kumpfmüller, Zulassungsarbeit, Universität München, 1982
- 153) N.N.Greenwood, J.Walker, J.Chem. Soc. (London) (A) 1967, 959
- 154) W.Gerrard, H.R.Hudson, E.F.Mooney, J. Chem. Soc. (London) (A) 1960, 5168
- 155) R.C.Osthoff, S.W.Kanta, Inorg. Synth. 5, 55 (1957)
- 156) T.Inoue, T.Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, 174 (1980)
- 157) U.Wannagat, H.Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1546 (1961)
- 158) F.Schindler, H.Schmidbaur, Chem. Ber. 98, 3345 (1965)
- 159) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 13/4, Springer Verlag, Berlin, 1978
- 160) M.Martin, Diplomarbeit, Universität München, 1956
- 161) G.E.Coates, R.G.Hayter, J. Chem. Soc. (London) 1953, 2519
- 162) K.Niedenzu, Inorg. Chem. 10, 2343 (1971)
- 163) H.C.Brown, D.B.Pigley, S.K.Ara, N.M.Yoon, J. Am. Chem. Soc. 92, 7161 (1970)
- 164) H.C.Brown, A.K.Mandal, S.U.Kalkarni, J. Org. Chem. 42, 1392 (1972)
- 165) E.W.Abel, J.D.Edwards, W.Gerrard, M.F.Lappert, J. Chem. Soc. (London) 1957, 501
- 166) G.Elter, O.Glemser, Chem. Ber. 105, 115 (1972)
- 167) T.Colclough, W.Gerrard, M.F.Lappert, J. Chem. Soc. (London) 1955, 907
- 168) K.Niedenzu, Inorg. Synth. 9, 8 (1967)

- 169) M.Wieber, W.Künzel, Z. Anorg. Allg. Chem. 403, 107 (1974)
- 170) K.G.Hancock, A.K.Uriarte, D.A.Dickenson, J. Am. Chem. Soc. 95, 6980 (1973)
- 171) H.Nöth, Z. Naturforsch. 16b, 470 (1961)
- 172) M.F.Lappert, W.Gerrard, J. Chem. Soc. (London) 1959, 1529
- 173) H.Nöth, B.Wrackmeyer, Chem. Ber. 106, 1145 (1973)
- 174) H.C.Brown, J. Organomet. Chem. 168, 281 (1979); *ibid.* 73, 1 (1974)
- 175) H.Nöth, H.Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 11, 399 (1968)
- 176) M.J.S.Dewar, W.Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977); *ibid.* 99, 4907 (1977); *ibid.* 99, 5231 (1977)
- 177) K.F.Purcell, D.D.Devore, Inorg. Chem. 26, 43 (1987)
- 178) In Molekülmodellen wird die Bildung von siebengliedrigen Ringverbindungen aus dem Aminoiminoboran 1 und Dioxaborolanen durch die Spannungen im Bindungssystem als äußerst unwahrscheinlich angezeigt.
- 179) J.Kroner, D.Nölle, H.Nöth, W.Winterstein, Chem. Ber. 108, 3807 (1975)
- 180) J.Kroner, H.Nöth, K.Niedenzu, J. Organomet. Chem. 71, 165 (1974)
- 181) P.R.Jones, J. Org. Chem. 37, 1886 (1972)
- 182) A.H.Cowley, Acc. Chem. Res. 17, 386 (1984)
- 183) K.Niedenzu, H.Beyer, H.Jenne, Chem. Ber. 96, 2649 (1963)
- 184) J.March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure, McGraw-Hill, New York, 1968

- 185) P.Rahm, Fortgeschrittenen-Praktikum, Universität München,
1985
- 186) K.W.Böddeker, S.G.Shore, R.K.Bunting, J. Am. Chem. Soc. 88,
4396 (1966)
- 187) D.Männig, H.Nöth, M.Schwartz, S.Weber, U.Wietelmann, Angew.
Chem. 97, 979 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24, 998
(1985)
- 188) H.Hess, Angew. Chem. 79, 995 (1967); Angew. Chem. Int. Ed.
Engl. 6, 975 (1967)
- 189) P.Paetzold, A.Richter, Th.Thijssen, St.Württemberg, Chem.
Ber. 112, 3811 (1979)
- 190) P.Paetzold, Chr. von Plotho, G.Schmid, R.Boese, B.Schrader,
D.Bougeard, U.Pfeiffer, R.Gleiter, W.Schäfer, Chem. Ber. 117,
1089 (1984)
- 191) P.Paetzold, persönliche Mitteilung, Walchensee, Oktober 1986
- 192) W.Gerrard, E.F.Mooney, J.Chem. Soc. (London) 1960, 4028
- 193) H.S.Turner, R.J.Warne, Adv. Chem. Ser. 42, 290 (1964)
- 194) I.M.Butcher, W.Gerrard, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 823 (1965)
- 195) H.Nöth, S.Lukas, Chem. Ber. 95, 1505 (1962)
- 196) H.S.Turner, R.J.Warne, J. Chem. Soc. (London) 1965, 6421
- 197) H.Nöth, H.Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 2757 (1966)
- 198) D.Maurer, Fortgeschrittenen-Praktikum, Universität München,
1987
- 199) H.Günzler, H.Böck, IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim,
1983²

- 200) Diese Umsetzung wurde gemeinsam mit Herrn St.Böck durchgeführt.
- 201) O.T.Beachley, Inorg. Chem. 20, 2825 (1981)
- 202) A.Storr, A.D.Penland, J. C. S. (A) Inorg. Phys. Theor. 1971, 1237
- 203) J.J.Eisch, R.Sanchez, J.Org. Chem. 51, 1848 (1986).
- 204) A.Storr, J. Chem. Soc. (London) (A) 1968, 2605
- 205) G.M.McLaughlin, G.A.Sim, J.D.Smith, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 2197
- 206) V.R.Magnuson, G.D.Stucky, J. Am. Chem. Soc. 90, 3269 (1968)
- 207) O.T.Beachley, C.Tessier-Youngs, Inorg. Chem. 18, 3188 (1979)
- 208) A.A.Al-Wassil, P.B.Hitchcock, S.Sarisaban, J.D.Smith, Chr.L. Wilson, J. Chem. Soc. Dalton 1985, 1929
- 209) T.Kobayashi, S.Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 2572 (1974)
- 210) G.Staudigl, Fortgeschrittenen-Praktikum, Universität München, 1987
- 211) B.Rasthofer, Dissertation, Universität München, 1984
- 212) G.E.Coates, M.L.A.Green, K.Wade, Organometallic Compounds, Vol. I, Methuen, London, 1969
- 213) M.Cesari, G.Piego, G.Del Piero, S.Cucinella, E.Cernia, J. Organomet. Chem. 78, 203 (1974)
- 214) G.Del Piero, M.Cesari, G.Perego, S.Cucinella, E.Cernia, J. Organomet. Chem. 129, 289 (1977)
- 215) H.D.Williams, Ph.D.thesis, University of Sussex, Brighton, 1985
- 216) P.Kölle, H.Nöth, Chem. Rev. 85, 399 (1985)
- 217) A.H.Cowley, Acc. Chem. Res. 17, 386 (1984)

- 218) P.Wolfgardt, Dissertation, Universität München, 1975
- 219) R.Ehrlich, Inorg. Chem. 9, 146 (1970)
- 220) P.Otto, Dissertation, Universität München, 1986
- 221) A.Almenningen, G.Gunderson, M.Mangerud, R.Seip, Acta Chem.
Scand. A35, 341 (1981)

LEBENS LAUF

Name: Manfred Schwartz

Geburtsdatum: 25. Juli 1960

Geburtsort: München

Eltern: Oswald Schwartz, techn. Kaufmann
Ilse Schwartz, geb. Schlosser

Schul Ausbildung: 1966 - 70 Grundschule an der Führichstraße
in München
1970 - 79 Erasmus-Grasser-Gymnasium
Juni 1979 Reifeprüfung am Erasmus-Grasser-
Gymnasium

Studium: 1979 - 84 Studium der Chemie an der Ludwig-
Maximilians-Universität München
Mai 1982 Diplomvorprüfung
Februar 1984 Diplomhauptprüfung
März - September 1984 Anfertigen der Diplom-
arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Nöth
Oktober 1984 - Januar 1987 Anfertigen der
Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr.
H. Nöth

Berufstätigkeit: Seit Oktober 1984 wissenschaftlicher Mitar-
beiter am Institut für Anorganische Chemie
der Universität München

